

Phys. sp.

710

h

sp.
h

er
s-
che
m

AL

Phys. Sp. 710^h Wagner

Maassanalytische Studien.

Habilitationsschrift

durch welche mit Zustimmung

der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zu seiner

am Mittwoch, den 30. November 1898, Mittags 12 Uhr

im Hörsaale

des Physikalisch-Chemischen Instituts, Linnéstrasse 2—3

zu haltenden Probevorlesung:

Über die Auffindung neuer chemischer Körper

einladet

Dr. Julius Wagner.

LEIPZIG

OSKAR LEINER

1898.

9489



Maassanalytische Studien

von

Dr. **Julius Wagner.**

Maassanalytische Studien.

Habilitationsschrift

durch welche mit Zustimmung

der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zu seiner

am Mittwoch, den 30. November 1898, Mittags 12 Uhr

im Hörsaale

des Physikalisch-Chemischen Instituts, Linnéstrasse 2—3

zu haltenden Probevorlesung:

Über die Auffindung neuer chemischer Körper

einladet

Dr. Julius Wagner.

LEIPZIG

OSKAR LEINER

1898.



Inhalts - Übersicht.



	Seite
Einleitung	7
 I. Die allgemeinen Fehlerquellen der Massanalyse . . .	9
A. Die Messgefäße.	
1. Allgemeines. Adhäsion von Flüssigkeiten an Glas	11
2. Pipetten. Genauigkeit der Messung. Entleerungsarten. Genauig- keit der Aichung. Ausflusszeit	14—23
3. Maasskolben. Aichungsvorschriften. Justierbarkeit	23
4. Büretten. Genauigkeit der Ablesung. Genauigkeit der Justierung. Vorschläge für die Aichung. Auslaufzeit	26—34
5. Beschlüsse des zweiten internationalen Kongresses für angewandte Chemie	34
6. Zusammenfassung und Vorschläge	36
B. Die Wägung. Genauigkeit der Wägung. Reduktion auf den luft- leeren Raum	36—38
C. Einfluss der Substanz. Reinheitsprüfung	38—42
D. Die Temperatur. Einfluss der Temperatur. Korrektionstabellen. Normal- temperatur	43—46
 II. Die Titerstellung der Jodometrie	47
A. Einleitung	49
B. Allgemeines.	
1. Die Stärkelösung	49
2. Einfluss der Zeit auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Oxydationsmitteln	52
3. Einfluss des Luftgehaltes	52
4. Versuchsanordnung	53
C. Die Oxydationsmittel.	
1. Das Kaliumbichromat	54
2. Das Kaliumchromat	58
3. Das Kaliumbijodat	59
4. Die Jodate des Kaliums und Natriums	63
5. Die Bromate des Kaliums und Natriums	64
6. Zusammenfassung	66
D. Über die wahrscheinliche Ursache der höheren Wirkung des Kalium- bichromats	67
E. Folgerungen	73

Seite

**III. Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure
bei Gegenwart von Ferrosalz.**

A. Geschichtliches	77
B. Ostwald's Auffassung als Katalyse	79
C. Ostwald's Begriff der Katalyse	79
D. Bedingung der Katalyse	80
E. Versuche von Ochs	81
F. Die Feststellung des Katalysators	84
G. Andere Katalysatoren	85
H. Einfluss von Konzentration und von Zusätzen auf die Reaktion zwischen Eisen, Permanganat und Salzsäure	89
1. Eisen und Permanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure	89
2. Eisen und Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure	90
3. Eisen, Permanganat und Salzsäure bei Gegenwart von Schwefel- säure	93
4. Eisen, Permanganat und Salzsäure bei Gegenwart von Sulfaten	94
5. Eisen, Permanganat und Salzsäure bei Gegenwart anderer Neutral- salze	97
6. Eisen, Permanganat und Salzsäure bei Gegenwart von Chloriden	98
7. Die Wirkung der Mangansalze selbst	103
I. Theoretisches	105
K. Die Reaktion zwischen Permanganat und Platinchlorwasserstoffsäure	109
L. Das Platintetrachlorid als Katalysator	111
M. Folgerungen	113
N. Bestimmung von Zersetzungspunkten	113
O. Bestimmung von Gefrierpunkten	117
Schlussbetrachtung	119

IV. Zusammenfassung 122

Einleitung.

In seinem Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen führt W. Ostwald einleitend aus, wie jede messende Arbeit einen Messplan verlange. Hierzu gehört in erster Linie die Kenntnis der Messgeräte selbst und des Messgebietes in dem sie anwendbar sind.

So selbstverständlich es danach auch scheinen mag, über die Genauigkeit der Messapparate Kenntnis zu haben und über die Fehlergrenzen eines Verfahrens unterrichtet zu sein, so selbstverständlich es auch sein sollte, dass jedes analytische Verfahren erst in weitestem Umfange auf seine Brauchbarkeit geprüft wird, so wenig ist dies bei vielen Verfahren festgestellt. Besonders tritt dies auch bei der Maassanalyse auf, wo über die Genauigkeit der Maassgefäße noch die verworrensten Ansichten herrschen, Ansichten, die durch die Verordnung der kaiserl. Normalaichungskommission vom 26. Juni 1893 jetzt wenigstens festgelegt sind. In keiner Weise ist dies der Fall bei den zur Urprüfung vorgeschlagenen Substanzen. Wohl liegen sehr verdienstvolle einzelne Angaben vor; eine nicht geringe Anzahl von Vorschlägen sind aber gemacht und auch vertrauensvoll in die Classen'sche Ausgabe des Mohr'schen Handbuches übergegangen, ohne dass ihre Brauchbarkeit irgend näher geprüft wäre. Ich habe nun in den nachfolgenden Mitteilungen versucht, festzustellen:

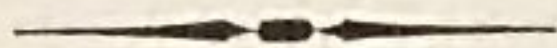
1. die allgemeinen Fehlerquellen bei der Maassanalyse;
2. die Brauchbarkeit einiger Verfahren zur jodometrischen Titerstellung.

In einem dritten Abschnitt teile ich einige Versuche über die Einwirkung des Permanganats auf Salzsäure bei Gegenwart

von Eisensalz mit; diese Reaktion ist für die Maassanalyse praktisch nicht mehr von Bedeutung, da ihre schädliche Wirkung überwunden werden kann, sie hat aber eine gewisse historische Bedeutung, weil sie ein halbes Menschenalter lang unbeachtet blieb und einen grossen Teil der während dieser Zeit ausgeführten Eisenbestimmungen falsch werden liess.

Es sind bei dieser Untersuchung noch einige Thatsachen aufgefunden worden, die für die analytische Praxis nicht ohne Interesse sind.

Ich habe die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner Untersuchungen auf Seite 122 zusammengestellt.



Die
allgemeinen Fehlerquellen der Maassanalyse.



Allgemeine Fehlerquellen der Maassanalyse.

Neben den besonderen Fehlern einer jeden maassanalytischen Methode, insbesondere denen durch die Titerstellung der verwendeten Lösungen, machen sich eine Reihe von allgemeinen Fehlermöglichkeiten geltend. Hierher gehören die Fehler durch falsch justierte Messgefässe, durch die Wägung und durch den Einfluss der Temperatur. Diese sollen im folgenden besprochen werden, und ausserdem sollen einige Bemerkungen über den Einfluss der Substanz angefügt werden.

Allgemeines über die Prüfung von Messgeräten.

Die Zeiten, in denen der Chemiker von der Prüfung der Messgeräte überhaupt absah und sich allenfalls damit begnügte, die Gefässe von einem zuverlässigen »Händler« zu beziehen,¹⁾ sind überwunden, allerdings häufig nur scheinbar, insofern der Chemiker die Sorge für die Richtigkeit seiner Messgefässe der Normalaichungskommission übertragen hat. Für wissenschaftliche Zwecke ist dieses unzulässig; einmal kommen bei der Aichungskommission ebenso gut Fehler vor wie bei den zuverlässigen Fabrikanten, dann aber genügen die Fehlergrenzen, die die Kommission zulässt, durchaus nicht für die wünschenswerte und erreichbare Genauigkeit. So kann man eine Titration ganz wohl, wie im folgenden gezeigt werden wird, bis auf 1⁰/₁₀₀ durchführen. Gebraucht man dabei aber eine geaichte Pipette von 10 *ccm*, so läuft man Gefahr, einen Fehler von 2⁰/₁₀₀ allein durch die Pipette zu machen, trotzdem eine Pipette sich auf 0.1—0.2⁰/₁₀₀ genau entleeren und also auch normieren lässt. Für wissenschaftliche Untersuchungen ist es unbedingt notwendig, dass die Messgefässe nachgeprüft und mit ihrem wirklichen Inhalte in Rechnung gezogen werden.

Eine Bemerkung mag hier noch am Platze sein. In Classen's Ausgabe von Mohr's Titriermethoden (7. Aufl. 1896) Seite 55 findet

¹⁾ Der Rat, die Gefässe von einem zuverlässigen Händler zu beziehen, findet sich in einer Anleitung zur Massanalyse, deren Verfasser mir entfallen ist.

sich gegen die Bestimmung der Aichungskommission eingewendet, dass die Benetzung der Wände verschieden ist, je nachdem sie mit Wasser, Kalilauge, Alkohol u. s. w. gereinigt sind. Belege hierfür sind nicht angegeben. Es schien mir deshalb interessant, einige Versuche darüber auszuführen.

Eine frisch vom Fabrikanten kommende Pipette wurde mit Alkohol und Wasser gereinigt und nun bei 19.3° gefunden:

20.0431 20.0293 20.0346, Mittel: 20.0357; $f = 0.35^{\circ}/_{00}$, $F = 0.2^{\circ}/_{00}$.

Es bedeutet hier wie im folgenden f den Fehler der einzelnen Bestimmung, F den des Mittelwerts, wie dieser Fehler, der nach oben und unten liegen kann, nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung gefunden wird. (Vergl. Ostwald, Physiko-chemische Messungen, S. 6.)

Nach aufeinander folgender Reinigung mit Alkohol, Äther, Alkohol und Wasser bei 19.7° wurde gefunden:

20.0298 20.0330 20.0441, Mittel: 20.0357; $f = 0.37^{\circ}/_{00}$, $F = 0.2^{\circ}/_{00}$.

Nach Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat wurde bei 19.6° gefunden:

20.0320 20.0310 20.0380, Mittel: 20.0337; $f = 0.2^{\circ}/_{00}$, $F = 0.1^{\circ}/_{00}$.

Ich habe dann die Pipette verunreinigt, indem ich etwas Maschinenöl einbrachte und mit Wasser ausspülte; bei 17.9° entliess die Pipette nun nur:

19.9959 20.0002 20.0032, Mittel: 19.9998 *ccm* Wasser.

Ein Ausspülen mit Alkohol reinigte die Pipette nicht vollkommen, es flossen aus:

20.0518 20.0432 20.0585, Mittel: 20.0512 bei 18.5° ;
also gegen alles Erwarten mehr als aus der vollkommen gereinigten Pipette. Offenbar ist durch das Auswaschen der Pipette mit Alkohol in ihr ein äusserst feiner Überzug von Öl zurückgeblieben, von dem das Wasser vollständiger als vom Glase abläuft. Ausblasen mit Dampf entfernte den Überzug nicht; es flossen aus bei 18.5° :

20.0444 20.0486 20.0502, Mittel: 20.0478 *ccm*,
während nach Reinigung mit Chromsäure bei 19.3° erhalten wurde:

20.0335 20.0408 20.0394, Mittel: 20.0379 *ccm*;

$f = 0.18^{\circ}/_{00}$, $F = 0.07^{\circ}/_{00}$.

Oben wurde bei 19.6° gefunden: 20.0337, also $0.21^{\circ}/_{00}$ weniger, was in die Fehlergrenzen fällt, selbst wenn der Einfluss der Temperatur vernachlässigt wird.

Die Pipette wurde nun wieder verunreinigt, und zwar durch eine ätherische Paraffinlösung. Gefunden wurde bei 19.4° :

20.0048 20.0149 20.0308, Mittel: 20.0168,
mithin $1^{\circ}/_{00}$ zu wenig; mit $f = 0.7^{\circ}/_{00}$ und $F = 0.45^{\circ}/_{00}$. Ausblasen mit Dampf war erfolglos, da bei 19.7° erhalten wurde:

20.0255 20.0349 20.0275, Mittel: 20.0293,

dagegen stellte konzentrierte Schwefelsäure und Bichromat sofort Reinheit her:

20.0312 20.0345 20.0372, Mittel: 20.0343 bei 19.9°;

$$f = 0.15\text{‰}, F = 0.09\text{‰}.$$

Zweifellos stellt das Chromsäuregemisch ein ganz vorzügliches Reinigungsmittel dar, und es ist leicht anzuwenden. Bei Pipetten genügt ein dreimaliges Aufsaugen und Ausfliessenlassen von beiden Seiten, in sehr hartnäckigen Fällen ist ein frisch bereitetes, also warmes Gemisch zu verwenden. Sonst bleibt die Mischung monatelang brauchbar.

Eine andere Frage bietet jedenfalls grösseres Interesse, ob man nämlich, wenn verschiedene Flüssigkeiten aus demselben Gefäss auslaufen, verschiedene Volumina erhält. Wegen der verschiedenen Oberflächenspannung der Flüssigkeiten könnten hier wohl unter Umständen in Betracht zu ziehende Fehler entstehen. Die Versuche sind in der Weise ausgeführt, dass eine Pipette durch Ausblasen entleert wurde und die ausgeflossenen Mengen gewogen wurden. Durch Division mit dem spezifischen Gewicht wurden die ausgeflossenen Volumina erhalten. Untersucht wurden Wasser als die zum Aichen gebrauchte Flüssigkeit, dann $\frac{1}{20}$ norm. Kaliumpermanganat, das ausgezeichnet von den Wänden abläuft, ferner $\frac{1}{20}$ norm. Bichromatlösung und eine Normallösung von kohlen-saurem Natron.

Ich teile nachstehend einige Versuche mit:

Ein und dieselbe Pipette gab mit $\frac{1}{20}$ n. Kaliumbichromat ausgewogen:

24.929 24.928 24.937, Mittel: 24.931 g.

Dieselbe Pipette mit $\frac{1}{20}$ n. Kaliumpermanganat ausgewogen:

24.911 24.911 24.908, Mittel: 24.910 g.

Dieselbe mit Normalnatriumkarbonat ausgewogen:

26.198 26.204 26.194, Mittel: 26.199 g.

Die spezifischen Gewichte dieser Lösungen waren zu 1.0016, 1.0012 und 1.0525 gefunden worden. Dividiert man die ausgeflossenen Mengen durch die spezifischen Gewichte, so erhält man:

24.891 24.880 24.892 ccm,

während bei früheren Bestimmungen für Wasser gefunden war: 24.907. Es scheint also gleichgiltig, ob man Normalnatriumkarbonat oder $\frac{1}{20}$ n. Bichromatlösung ausfliessen lässt, während die Kaliumpermanganatlösung eine etwas ausserhalb der Versuchsfehler liegende Abweichung zeigt. Die Versuche sind deshalb zunächst wiederholt, und auch auf die anderen in Betracht kommenden Flüssigkeiten ausgedehnt worden. Sie wurden aber etwas abgeändert, indem nicht

die ausgeflossene Menge, sondern der Betrag der Benetzung bestimmt wurde. Dies geschah durch Wägung einer 20 *ccm*-Pipette mit kurzen Ansatzrohren; nachher ermittelte ich durch Division mit dem spezifischen Gewichte das Volum der benetzenden Flüssigkeit. So wurde gefunden:

Benetzung bei	Mittel aus je 5 Versuchen	f =	F =
Wasser	0.0436	0.0042	0.0021
$\frac{1}{1}$ n. Mangansulfat	0.0537	0.0032	0.0014
$\frac{1}{1}$ n. Kaliumchlorid	0.0533	0.0039	0.0017
$\frac{1}{1}$ n. Ammoniak	0.0476	0.0020	0.0010
$\frac{1}{1}$ n. Isobuttersäure	0.0430	0.0022	0.0018
etwa $\frac{2}{1}$ n. Cadmiumchlorid	0.0658	0.0021	0.0012
etwa 9.2 n. Schwefelsäure	0.0542	0.0028	0.0017
konz. Schwefelsäure	0.1402	0.0096	0.0056

Bei Wasser beträgt also die Benetzung nur 2 ‰ vom Pipetteninhalte, und selbst ein Mehr von 20 ‰ in der Benetzung wird nur einen weiteren Fehler von 0.4 ‰ ausmachen, wäre also zu vernachlässigen. Die Benetzung erreicht aber zuweilen, wie die Tabelle zeigt, weit grössere Beträge. Sie ist bei konz. Schwefelsäure 0.7 ‰, worauf bei genauen Bestimmungen denn doch Rücksicht zu nehmen ist. Im allgemeinen kommt aber die verschiedene Benetzung nicht in Betracht.

Pipetten.

Genauigkeit der Messung.

Über die Genauigkeit des Abmessens mit Pipetten sind verschiedentliche Angaben gemacht worden. Zunächst muss hervorgehoben werden, dass Pipetten sich auf sehr verschiedene Art entleeren lassen. Es kann geschehen:

1. durch freien Abfluss allein,
2. durch freien Abfluss mit Abstreichen des letzten Tropfens,
3. durch freien Abfluss und Ausblasen.

Von der Normalaichungskommission ist das zweite Verfahren angewendet worden; das dritte Verfahren ist bei Kapillarpipetten unbedingt anzuwenden und ist deshalb im Ostwald'schen Laboratorium im allgemeinen Gebrauch. Nach Fresenius soll das zweite Verfahren die besten Ergebnisse liefern, Belege werden aber nicht angeführt. Ich gebe weiter unten einige Zahlen zum Vergleich der verschiedenen Entleerungsweisen.

Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (1893), Bd. 1, S. 178, verlangt als zulässige Fehlergrenze für Pipetten bei einem Gehalte von:

	1	2	5	10	20	25 <i>ccm</i>	
	0.002	0.004	0.01	0.02	0.04	0.05	»
durchschnittlich	$\pm \frac{1}{500} = \pm 2 \text{‰}$; von:						
	50	100	200	250	400	500	800
	0.05	0.10	0.20	0.25	0.40	0.50	0.80
	1000	1500	2000	<i>ccm</i>			
					1.0	1.5	2.0, »

also $\pm 1 \text{‰}$. »Was nicht innerhalb dieser Grenzen fällt, muss verworfen werden. Ist einmal erst die beständige, regelrechte Kontrolle der sämtlichen Messutensilien der Laboratorien eingeführt, was sie augenblicklich noch keineswegs ist, wird man wohl auch die Ansprüche an die Exaktheit der Messgefässe entsprechend erhöhen können.«

Vergleicht man mit diesen, für den technischen Gebrauch gestellten Forderungen die von der Normalaichungskommission zugelassenen Fehler, nämlich bei:

1	2	5	10	25	50	100 <i>ccm</i>
0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.1, »

so findet man meistens weitere Fehlergrenzen.

Winkler, Massanalyse (1898), S. 19, fordert für 10 *ccm* 0.01, für 50 *ccm* 0.04, entsprechend 1 und 0.8 ‰.

Ostwald, Physiko-chemische Messungen, S. 102, giebt für eine 1 *ccm*-Kapillarpipette 0.9995, 0.9990, 0.9998, 0.9997, im Mittel: 0.9995; $f = 0.4 \text{‰}$, $F = 0.2 \text{‰}$.

Die Münchener Anleitung zu maassanalytischen Übungen, Menschutkin's analytisches Lehrbuch, und vor allem Classen schweigen über diesen Punkt vollständig.

Für wissenschaftliche Arbeiten kommt es zunächst in Betracht, wie das Volumen einer Pipette überhaupt definiert werden kann. Ich habe deshalb Pipetten verschiedener Grösse ausgewogen und gebe nachstehend die Resultate, und zwar zunächst ausschliesslich ausgeblasen:

100 <i>ccm</i>	No. 1.				
	99.741	99.738	99.754,	Mittel: 99.744 <i>ccm</i> ;	
			$f = 0.07 \text{‰}$,	$F = 0.05 \text{‰}$.	
100 <i>ccm</i>	No. 2.				
	99.811	99.820,		Mittel: 99.816 <i>ccm</i> ;	
			$f = 0.07 \text{‰}$,	$F = 0.05 \text{‰}$.	
50 <i>ccm</i>	No. 1.				
	49.8566	49.8390	49.8591,	Mittel: 49.8516 <i>ccm</i> ;	
			$f = 0.11 \text{‰}$,	$F = 0.13 \text{‰}$.	
50 <i>ccm</i>	No. 2.				
	49.8709	49.8768	49.8699	49.8912	49.8697,
				Mittel: 49.8757 <i>ccm</i> ;	
			$f = 0.18 \text{‰}$,	$F = 0.08 \text{‰}$.	

25 ccm	No. 1.			
	24.902	24.911	24.907,	Mittel: 24.907 ccm; $f = 0.18\text{‰}$, $F = 0.1\text{‰}$.
25 ccm	No. 2.			
	26.166	26.156	26.161,	Mittel: 26.161 ccm; $f = 0.20\text{‰}$, $F = 0.12\text{‰}$.
20 ccm	Pipette No. 1.			
	20.6064	20.5976	20.5956,	Mittel: 20.6032 ccm; $f = 0.32\text{‰}$, $F = 0.20\text{‰}$.
20 ccm	No. 2.			
	19.9351	19.9404	19.9411,	Mittel: 19.9389 ccm; $f = 0.15\text{‰}$, $F = 0.09\text{‰}$.
20 ccm	No. 3.			
	21.0232	21.0219	21.0278,	Mittel: 21.0243 ccm; $f = 0.15\text{‰}$, $F = 0.09\text{‰}$.
20 ccm	No. 4.			
	19.918	19.919	19.922,	Mittel: 19.920 ccm; $f = 0.10\text{‰}$, $F = 0.06\text{‰}$.
10 ccm	No. 1.			
	9.9864	9.9761	9.9825,	Mittel: 9.9817 ccm; $f = 0.5\text{‰}$, $F = 0.3\text{‰}$.
10 ccm	No. 2.			
	11.5326	11.5352	11.5268,	Mittel: 11.5315 ccm; $f = 0.4\text{‰}$, $F = 0.25\text{‰}$.
10 ccm	No. 3.			
	10.9094	10.9101	10.9170,	Mittel: 10.9122 ccm; $f = 0.45\text{‰}$, $F = 0.25\text{‰}$.
Ich gebe endlich die Zahlen für eine 5 ccm-Kapillarpipette:				
	5.0138	5.0178	5.0163	Mittel: 5.0160 ccm $f = 0.4\text{‰}$, $F = 0.2\text{‰}$.

Die Fehler betragen also in keinem Falle für den Mittelwert aus drei Bestimmungen mehr als 0.2‰ . Für die einzelnen Bestimmungen steigt er bis 0.4‰ . Mit einer Ausnahme, 20 ccm-Pipette No. 1, bleibt er aber bei den Pipetten über 10 ccm unter 0.2‰ . Jedenfalls zeigt sich, dass die Genauigkeit, mit der Pipetten entleert werden können, viel grösser ist, als die Vorschriften der Normalaichungskommission berücksichtigen. Für wissenschaftliche Untersuchungen wird man deshalb niemals amtlich geaichte Pipetten in Gebrauch nehmen dürfen, ohne den thatsächlichen Fehler festzustellen. Und zwar wird verlangt müssen, dass man jede Pipette so entleeren und auswiegen lernt, dass der Fehler der einzelnen Bestimmung allerhöchstens 0.5‰ ist.

Bei der Betrachtung der Zahlen sieht man weiter, dass bei Verwendung von grösseren Pipetten als 10 *ccm* die Genauigkeit einer Titration durch den Fehler, den der Gebrauch der Pipette mit sich bringt, nur in sehr geringem Grade, nämlich um 0.2 ‰ beeinflusst wird. Durch mehrere Bestimmungen verschwindet der Fehler fast ganz.

Entleerungsarten.

Um ein Urteil über die Frage zu gewinnen, welche Entleerungsart die genauesten Bestimmungen liefert, gebe ich für ein und dieselbe Pipette die bei der Ausmessung erhaltenen Fehler an:

- | | | |
|--|----------------------|----------------------|
| 1. 25 <i>ccm</i> -Pipette, 2 Marken . . | $f = 0.10 \text{ ‰}$ | $F = 0.06 \text{ ‰}$ |
| ausgeblasen . | $f = 0.48 \text{ ‰}$ | $F = 0.28 \text{ ‰}$ |
| abgestrichen . | $f = 0.30 \text{ ‰}$ | $F = 0.16 \text{ ‰}$ |
| 2. 10 <i>ccm</i> -Pipette, 2 Marken . . | $f = 0.30 \text{ ‰}$ | $F = 0.20 \text{ ‰}$ |
| ausgeblasen . | $f = 0.45 \text{ ‰}$ | $F = 0.25 \text{ ‰}$ |
| abgestrichen . | $f = 0.70 \text{ ‰}$ | $F = 0.40 \text{ ‰}$ |
| 3. 20 <i>ccm</i> -Pipette, 2 Marken . . | $f = 0.35 \text{ ‰}$ | $F = 0.20 \text{ ‰}$ |
| ausgeblasen . | $f = 0.16 \text{ ‰}$ | $F = 0.09 \text{ ‰}$ |
| 4. 10 <i>ccm</i> -Pipette, ausgeblasen . | $f = 0.50 \text{ ‰}$ | $F = 0.30 \text{ ‰}$ |
| abgestrichen . | $f = 0.10 \text{ ‰}$ | $F = 0.07 \text{ ‰}$ |
| 5. 20 <i>ccm</i> -Pipette, 2 Marken . . | $f = 0.65 \text{ ‰}$ | $F = 0.40 \text{ ‰}$ |
| ausgeblasen . | $f = 0.33 \text{ ‰}$ | $F = 0.20 \text{ ‰}$ |
| abgestrichen . | $f = 0.13 \text{ ‰}$ | $F = 0.07 \text{ ‰}$ |

Einen besonderen Vorzug der einen oder anderen Bestimmungsweise möchte ich aus diesen Zahlen nicht ableiten. Sehr genau scheint, aber nicht ausnahmslos, die Bestimmung mit zwei Marken. Ich habe sie im Gebrauch aber recht ermüdend gefunden, und diese Ermüdung macht z. B. die nach dieser Bestimmungsweise erhaltenen schlechten Zahlen bei No. 5 erklärlich. Vielleicht mag Fresenius recht haben, wenn er dem Abstreichen grössere Genauigkeit zumisst als dem Ausblasen. Die beim Ausblasen erreichte Genauigkeit genügt aber vollständig, und das Ausblasen ist für viele Zwecke, insbesondere wenn man in Flaschen pipettiert, beim Gebrauch das angenehmste Verfahren.

Ich möchte hier eines Verfahrens zur Entleerung der Pipetten Erwähnung thun, das wahrscheinlich die allergeauuesten Ergebnisse liefert, auch bequem anzuwenden ist, leider aber nur dann, wenn in trockene Gefässe pipettiert wird, so dass eine Verunreinigung der Pipette mit der schon darin enthaltenen Flüssigkeit ausgeschlossen ist. Es ist dies das in England gebrauchte und etwas abgeändert auch in Menschutkin, Analytische Chemie¹⁾, beschriebene Abstreichen

¹⁾ Deutsche Ausgabe von Dr. O. Bach, Leipzig, Quandt u. Händel 1892, S. 405.

auf der Flüssigkeit; man lässt die Flüssigkeit frei auslaufen und setzt dann die Pipettenspitze auf die Oberfläche der Flüssigkeit; Menschutkin taucht die Spitze sobald als möglich in die Flüssigkeit ein und lässt dann auslaufen. Ich habe nach diesem Verfahren eine Pipette ausgemessen, die in No. 3 verwendete von 20 *ccm*, und erhielt: 21.0091 21.0094 21.0085, Mittel: 21.0090 *ccm*;

$$f = 0.022\text{‰}, F = 0.012\text{‰}.$$

Classen, Lehrbuch der Maassanalyse, S. 35, giebt für den Unterschied zwischen den verschiedenen Entleerungsarten folgende Mitteilungen. Bei einer frei ausgelaufenen 10 *ccm*-Pipette flossen beim Abstrich an einer nassen Glasfläche noch 0.080, ein anderes Mal noch 0.0825 *ccm* heraus, also ein Nachfluss von 8‰. Wurde diese abgestrichene Pipette noch ausgeblasen, so ergab sich ein weiterer Ausfluss von 0.0205, 0.0175, 0,017, also rund 2‰. Betrachtet man sich die zugegebene Abbildung, so erklären sich die grossen Unterschiede aus der ungeeigneten und etwas altertümlichen Form der Spitze.

Ich fand bei einer 10 *ccm*-Pipette abgestrichen:

10.9146 10.9012 10.9073, Mittel: 10.9080 *ccm*;

ausgeblasen:

10.9094 10.9101 10.9170, Mittel: 10.9122 *ccm*.

Der Unterschied beträgt also 0.4‰ und fällt innerhalb die Fehlergrenzen der einzelnen Bestimmungen.

Eine andere 10 *ccm*-Pipette ergab abgestrichen:

9.9606 9.9610 9.9590, Mittel: 9.9602 *ccm*;

ausgeblasen:

9.9864 9.9761 9.9825, Mittel: 9.9817 *ccm*.

Hier ist also auch ein Unterschied von 2‰ bemerkbar. Eine 20 *ccm*-Pipette ergab

abgestrichen:

20.5767 20.5790 20.5820, Mittel: 20.5792 *ccm*;

ausgeblasen:

20.6064 20.5976 20.5951, Mittel: 20.6032 *ccm*.

Der Unterschied beträgt hier etwa 1‰. Jedenfalls ist jede Pipette immer nur so zu gebrauchen, wie sie geaicht war.

Genauigkeit der Aichung.

Aus den vorstehend mitgeteilten Zahlen lässt sich jedenfalls erkennen, dass man mit Pipetten Flüssigkeiten bis auf einige Zehntel ‰ genau abmessen kann. Lassen sich aber Pipetten in gleicher Genauigkeit für ein vorher bestimmtes Volum herstellen?

Die Vorschriften der Normalaichungskommission lassen jedenfalls grössere Fehler zu. Sie erlauben

bei einem Gehalt von	1	2	10	20	25	50	100	<i>ccm</i>
einen Fehler von	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.05	0.1	»
also ‰	10	5	2	1.5	1.2	1	1	‰

Die Fehlergrenzen sind ausserordentlich ungleich, viel mehr als dies bei den Maasskolben auftritt. Zweifellos liegt hierin ein beklagenswerter Missgriff, denn für alle geaichten Maassgefässe müsste derselbe maximale Fehler zulässig sein. Man gelangt sonst beim Arbeiten stets vor die Notwendigkeit, zu prüfen, wie gross der jeweilige Genauigkeitsgrad ist, und ob er für die jeweilige Bestimmung genügt. Ganz sicher wird aber diese Prüfung sehr häufig unterlassen, und es werden so ohne alle Notwendigkeit grobe Fehler in die Arbeit getragen.

Es muss unbedingt gefordert werden, dass eine und dieselbe möglichst geringe Fehlergrenze für alle Maassgefässe gilt, und wenn diese nicht innerhalb der Fehlergrenze hergestellt werden können, dann müssen sie eben von der Aichung ausgeschlossen werden. Es ist aber in vielen Fällen möglich, bessere Massgefässe herzustellen, als jetzt vielfach üblich und so ganz besonders bei den Pipetten. Die Normalaichungskommission hat aber einen hierfür wichtigen Punkt nicht berücksichtigt. Während sie bei den Kolben maximale Durchmesser für den die Marke tragenden Hals vorschreibt, unterlässt sie dies bei den Pipetten. Der innere Durchmesser dieses Teiles bestimmt aber in erster Linie die Genauigkeit der Justierung. Technisch ist es nämlich nicht wohl ausführbar, die Marke genauer als mit $\pm 0.5 \text{ mm}$ von der richtigen Stelle anzubringen, und demnach beträgt der unvermeidliche Fehler der Pipette $\pm 0.5 \times r^2 \pi \text{ ccm}$. Je grösser also der Durchmesser ($2r$) des Pipettenhalses ist, desto grösser muss der minimale Fehler bei sonst sorgfältiger Justierung ausfallen. Hieraus folgt aber, dass wir durch Verengung des Pipettenhalses die Justierung genauer machen können, und dass eine Festlegung der maximalen Durchmesser eine dankenswerte Begrenzung für den Fabrikanten gewesen wäre.

Will man, wie das erwünscht wäre, eine Justierbarkeit auf 0.3 ‰ herbeiführen, so dürfen

bei einem Inhalt von	1	2	5	10	20	25	50	100	<i>ccm</i>
die Durchmesser betragen	0.9	1.2	2.0	2.8	3.9	4.4	6.2	8.7	<i>mm</i>

Lässt man aber statt 0.5 einen Fehler von 1 *mm* in der Stellung der Marke zu, so erniedrigen sich

bei einem Inhalt von	1	2	5	10	20	25	50	100	<i>ccm</i>
die Durchmesser auf	0.6	0.8	1.4	2.0	2.8	3.2	4.4	6.2	<i>mm</i>

Allerdings hat die Normalaichungskommission eine Vorschrift über die Weite der unteren und oberen Röhren an den Pipetten

gegeben, aber nur ganz im allgemeinen. Der Durchmesser soll nicht kleiner als 0.5, nicht grösser als 6 *mm* sein. Infolgedessen kommen Pipetten mit so weiten Ansaugeröhrren vor, dass ihre richtige Aichung schwierig ist. Ich besitze so eine geaichte 10 *ccm*-Pipette von 4.2 *mm* Durchmesser. In deren Rohr entspricht 1 *mm* Höhe $2.1^2 \cdot 3.14 = 13.9$ *mm*. Die Fehlergrenze für diese Pipette ist 2‰, d. h. 20 *mm*; die Aichung stösst also auf keine Schwierigkeit, wohl aber schon, wenn die wünschenswerte und als Mindestforderung anzusehende Genauigkeit von 1‰ erreicht werden soll, denn dann muss die Marke auf weniger als 1 *mm* festgestellt werden.

Die Festsetzung des minimalen Pipettendurchmessers auf 0.5 *mm* muss in verschiedener Beziehung Bedenken erregen. Pipetten mit derartigen Ablaufrohren laufen überhaupt nicht mehr aus, es treten nur einzeln Tropfen heraus, und die Auslaufzeit übersteigt durchgängig die nach den Bestimmungen zulässigen Grenzen. Als Ansaugrohr sind derart enge Kapillaren aber recht unbequem, es erfordert selbst bei Röhren von 0.8—0.9 *mm* Durchmesser etwas Übung, das Ansaugrohr zu füllen, ohne dass Luftbläschen die Flüssigkeitssäule unterbrechen. Es ist aber auch gar nicht einzusehen, weshalb die Aichungsvorschrift derartig enge Ansaugeröhren zulässt. Denn mit Röhren von 2 *mm* Durchmesser kann ohne weiteres die von ihr geforderte Genauigkeit erreicht werden.

Für die oben gewünschte grössere Genauigkeit sind allerdings bei 1 und 2 *ccm*-Pipetten enge Ansaugeröhren wünschenswert; wer diese Pipetten aber gebraucht, wird die erwähnte Unbequemlichkeit vermeiden oder ertragen lernen. Derartige Pipetten müssen aber ausgeblasen werden, denn nur so können Unterschiede vermieden werden, wie sie durch die Oberflächenspannung und auch schon durch Zufälligkeiten der Benetzung bewirkt werden.

Wie oben bereits gezeigt worden ist, findet zwischen abgestrichenen und ausgeblasenen Pipetten ein bestimmter Unterschied statt, der nach S. 18 bis über 1‰ steigen kann. Es fragt sich nun, ob dieser Unterschied konstant ist oder ob er für dieselbe Pipette wechselt bei verschiedenen Flüssigkeiten. Da die kapillare Spitze, wenn nicht ausgeblasen wird, mehr oder weniger gefüllt bleibt, wird es von den unter sonst gleichen Umständen verschiedenen Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten abhängen, wieviel darin bleibt. Ich habe mit derselben Pipette eine Chlorkalium- und eine Ammoniaklösung untersucht, beide in 1/2 n-Lösung, und zwar ergab sich für:

KCl frei ausgelaufen	10.2221	10.2151	10.2160,	Mittel: 10.2177 <i>g</i>
ausgeblasen . . .	10.2372	10.2362	10.2388,	Mittel: 10.2374 »
NH ₄ OH frei ausgelaufen	9.9508	9.9467	9.9511,	Mittel: 9.9495 »
ausgeblasen . . .	9.9639	9.9673	9.9675,	Mittel: 9.9662 »

Durch Ausblasen sind mehr entfernt worden bei:

KCl . . . 0.0167 g

NH₄ OH 0.0237 g, also etwa 42% mehr, während der Unterschied des spezifischen Gewichtes verlangt hätte, dass weniger Ammoniak durch Ausblasen entfernt worden wäre. Die Unterschiede sind aber so geringfügig, dass mit Sicherheit auf einen praktisch in Betracht kommenden Einfluss der Oberflächenspannung nicht gerechnet werden kann. Immerhin spricht diese Thatsache gegen Anwendung der Beendigung des Auslaufens anders als durch Ausblasen, und weiterhin lehrt sie, dass es schädlich ist, der Ausflussspitze einen langen kapillaren Teil zu geben. Hierzu fordert aber die Bestimmung der Normalaichungskommission, wonach die Wandung bis zur Grenze der noch guten Haltbarkeit dünn ausgezogen sein soll, geradezu heraus. Und die im Handel vorkommenden Pipetten zeigen, dass die Fabrikanten der Versuchung unterliegen.

Ammoniak und Kaliumchlorid zeigen aber unter den Lösungen anorganischer Elektrolyte mit die grössten Unterschiede in der Oberflächenspannung.

Ausflusszeit der Pipetten.

Bei der Entleerung der Pipetten läuft nach Beendigung des freien Auslaufs noch eine mehr oder minder grosse Menge nach, die um so geringer ist, je langsamer das Auslaufen stattfand. Je nachdem man diesen Nachlauf mitnimmt oder nicht, ändert sich natürlich der Inhalt der Pipetten. Es hat eigentlich keinen Zweck, den Nachlauf mitzunehmen, man kann sofort nach Beendigung des zusammenhängenden Ausflusses abstreichen. Die Resultate stimmen in sich genügend überein. Es ergab sich abgestrichen ohne Warten:

20.0154 20.0164 20.0142, Mittel: 20.0153 *ccm* bei 18.2°; mit-
hin $f = 0.055\text{‰}$ und $F = 0.033\text{‰}$. Die Auslaufszeit war hier-
bei 20".

Wartete man vor dem Abstreichen noch 15", so erhielt man:

20.0261 20.0273 20.0288, Mittel: 20.0274 ($t = 18.2^\circ$),
also 0.6‰ mehr.

Aber auch dann ist der Ausfluss beziehentlich Nachlauf nicht beendet, denn wartet man statt 15" eine volle Minute, so beträgt die Ausflussmenge:

20.0437 20.0433 20.0498, Mittel: 20.0456 ($t = 18.4^\circ$).

Hier ist der messbare Nachlauf allerdings vollständig geworden, denn wartet man vor dem Abstreichen zwei Minuten, so findet man:

20.0476 20.0512, Mittel: 20.0494 ($t = 19.4^\circ$).

Diese Versuchsreihe wurde mit zwei anderen Pipetten — 25 und 50 *ccm* — wiederholt und gefunden:

ohne Wartezeit 24.9310 24.9160 24.9264, Mittel: 24.9245 ($t = 19.4$)
 nach 15" . . 24.9343 24.9308 24.9352, Mittel: 24.9335 ($t = 19.4$)
 nach 1' . . 24.9622 24.9520 24.9489, Mittel: 24.9489 ($t = 19.7$)

und

ohne Warten 49.8127 49.8107 49.8537, Mittel: 49.8257 ($t = 19.7^0$)
 nach 15" . 49.8789 49.8708 49.8663, Mittel: 49.8720 ($t = 19.7^0$)
 nach 1' . . 49.8977 49.9008 49.9011, Mittel: 49.8998 ($t = 19.7^0$)
 nach 2' . . 49.9149 49.9039 49.9115, Mittel: 49.9101 ($t = 19.9^0$)

Aus diesen Zahlen geht klar hervor, dass ein bemerklicher Nachlauf stattfindet, der nach 15" nicht erschöpft ist und auch nachher noch beträchtlichen Umfang annehmen kann. So fliessen, wenn man 15" statt 60" wartet, bei der 20 *ccm*-Pipette 0.0224 *ccm* mehr aus, d. i. $1\frac{0}{100}$, bei der 25 *ccm*-Pipette allerdings nur 0.009 *ccm* mehr, gleich $0.36\frac{0}{100}$, bei der 50 *ccm*-Pipette aber wieder 0.0278 *ccm*, entsprechend $0.556\frac{0}{100}$. Das sind Mengen, die für genaue Arbeiten zum Teil in Betracht kommen und es unzweckmässig erscheinen lassen, für die Aichung der Pipetten eine bestimmte Wartezeit vor dem Abstreichen anzugeben. Denn schwerlich wird diese immer innegehalten oder gar mit der Sekundenuhr beobachtet werden.

Bei den vorigen Versuchen hatte die 25 *ccm*-Pipette eine Ausflusszeit von 26—27", die 50 *ccm*-Pipette eine solche von 30", alle drei Pipetten erreichten oder überschritten also die von der Normalaichungskommission geforderte Auslaufzeit für Pipetten, die von 10 bis ausschliesslich 50 *ccm* 15—20" und für 50 bis ausschliesslich 100 *ccm* 20—30" beträgt.

Da die Auslaufszeit von Einfluss auf die Menge des Nachlaufs ist, kann der Nachlauf vermieden werden, wenn jene genügend gross genommen wird. Ich habe einige Versuche angestellt um zu sehen, ob es möglich ist, die Ausflusszeiten so zu wählen, dass kein messbarer oder kein praktisch zu berücksichtigender Nachlauf erfolgt. Ich habe deshalb die Ausflussöffnung der oben gebrauchten 50 *ccm*-Pipette verengt und dann erhalten:

ohne Warten 49.9154 49.9013 49.9070, Mittel: 49.9079 ($t = 18.6^0$)
 nach 1' . . 49.9148 49.9117 49.9174, Mittel: 49.9146 ($t = 17.9^0$)

Es war also noch Nachlauf erfolgt, aber innerhalb einer Minute nur 0.0067, gleich $0.134\frac{0}{100}$, was vernachlässigt werden kann. Die Ausflusszeit ist aber hier auf 87" gestiegen, was entschieden zu lang ist. Durch horizontales Abschleifen der Spitze wurde sie deshalb auf 47" herabgesetzt, und nun floss aus:

ohne Warten 49.8792 49.8718 49.8727, Mittel: 49.8746 ($t = 18.5^0$)
 nach 15" . 49.8695 49.8864 49.8726, Mittel: 49.8762 ($t = 19.2^0$)
 nach 1' . . 49.9046 49.8991 49.9149, Mittel: 49.9062 ($t = 18.8^0$)

Wir sehen hieraus, der Nachlauf beträgt nach 15" 0.0016 *ccm*, gleich 0.32‰, nach 1' 0.0316 *ccm*, gleich 0.632‰, was beides vernachlässigt werden kann.

Ich teile nun noch die Ergebnisse mit zwei 10 *ccm*-Pipetten mit. Die eine hatte 17" Ausflusszeit, und es floss aus ohne Nachlauf:

9.9396 9.9394 9.9384, Mittel: 9.9391 *ccm*;

mit 1' Nachlauf:

9.9540 9.9472 9.9433, Mittel: 9.9482 *ccm*;

die andere entliess in 42" ohne Nachlauf:

9.9786 9.9848 9.9733, Mittel: 9.9789 *ccm*;

mit 1' Nachlauf:

9.9844 9.9845 9.9845 9.9843, Mittel: 9.9844 *ccm*.

Es betrug also der Nachlauf im ersten Falle 0.9‰, im zweiten Falle 0.55‰, welche letztere Menge vernachlässigt werden kann.

Aus diesen Versuchen wird man einen praktischen Schluss ziehen müssen, den: die Auslaufzeit der Pipette so zu bemessen, dass der Nachlauf oder vielleicht richtiger die möglichen Unterschiede durch ungleichen Nachlauf nicht in Betracht kommen. Das wird erreicht, wenn bei Pipetten von mindestens 10 *ccm* Inhalt die Ausflusszeit etwa 45" beträgt.

Ziemlich die gleiche Forderung stellt Ostwald in seinem Handbuche für physiko-chemische Messungen,¹⁾ wo er 40" als mindeste Ausflusszeit festsetzt.

Die Ausflusszeit einer Pipette hängt natürlich auch ab von ihrer Neigung gegen die Horizontale. Mit einer Pipette von 20 *ccm* Inhalt erhielt ich als Ausflusszeit:

bei senkrechter Haltung	17	17	17	Sekunden,
bei 45° Neigung	19	19	19	»
bei möglichst horizontaler Haltung	28	27	27	»

Man wird nun die Pipette kaum flacher als unter 45° halten; die Unterschiede bei steilerer Haltung sind aber geringfügig. Hervorzuheben ist, dass obige Zahlen bei etwa 45° Neigung der Pipette erhalten worden sind.

Maasskolben.

Aichungsvorschriften und Justierbarkeit.

Für die Prüfung der Maasskolben auf Einguss hat die Normalaichungskommission folgende Vorschriften erlassen:

¹⁾ Seite 101.

1. Als zulässigen Fehler bezeichnet sie für Kolben ¹⁾

vom Inhalt . . .	2000	1000	500	200	100	50 <i>ccm</i>
Fehler	0.50	0.30	0.15	0.10	0.10	0.05 »
also ‰	0.25	0.30	0.30	0.50	1.00	1.00 ‰

2. Als Höchstdurchmesser des Kolbenhalses bezeichnet sie

beim Inhalt . . .	2000	1000	500	250	200	100	50 <i>ccm</i>
Durchmesser . .	25	20	20	15	12	12	10 <i>mm</i>

Hierbei bleibt zunächst auszusetzen die Nichtangabe einer Fehlergrenze für Kolben von 250 *ccm* in § 3 der Bestimmungen. Man sieht weiter sofort, dass die angegebenen Fehlergrenzen nicht unerheblich verschieden sind, insofern sie bei den kleineren Kolben grösser werden und bis auf den vierfachen Betrag des Fehlers beim grössten Kolben steigen, nämlich von 0.25 ‰ auf 1 ‰. Eine Notwendigkeit hierfür scheint nicht vorzuliegen. Um dies zu erkennen, will ich berechnen, welcher Fehler entsteht, wenn bei maximalem Durchmesser des Kolbenhalses die Marke um 1 *mm* verschoben wird. Und zwar nehme ich 1 *mm*, weil bei allen in Betracht kommenden Kolben ohne allen Zweifel die Marke auf 1 *mm* richtig gestellt werden kann.

Inhalt	2000	1000	500	250	200	100	50 <i>ccm</i>
Änderung mit 1 <i>mm</i>	0.49	0.30	0.30	0.18	0.11	0.11	0.08 »
in ‰	0.25	0.30	0.60	0.72	0.55	1.10	1.60 ‰

Hieraus ergibt sich, dass bei Kolben von 2 und 1 *l* die amtliche Fehlergrenze sich deckt mit der, wie sie aus einer Änderung der Marke um 1 *mm* folgt. Annähernd denselben Wert hat sie bei Kolben von 200 und 100 *ccm* Inhalt. Sollte sie auch für Kolben von 500 und 50 *ccm* Inhalt sich decken, so müsste deren maximaler Durchmesser am Halse zurückgesetzt werden, und zwar auf 14, bzw. 8 *mm*. Die maximalen Durchmesser durchgängig zu verkleinern, dürfte nicht angängig sein; es erscheint auch bei den grösseren Kolben — 1000 und 2000 *ccm* — nicht notwendig.

Geht man bis zum geringsten Durchmesser von 6 *mm*, so beträgt der Fehler bei allen Kolben für 1 *mm* Verschiebung der Marke 0.028 *ccm*, also:

bei einem Inhalt von	2000	1000	500	250	200	100	50 <i>ccm</i>
Fehler in ‰ . . .	0.01	0.03	0.06	0.11	0.14	0.28	0.56 ‰

Technisch ist es nun wohl erreichbar, die Marke auf 0,5 *mm* genau

¹⁾ Die Verordnung der K. Normalaichungskommission vom 2. Juli 1898 ändert diese Bestimmungen, es ist danach auch für den Kolben von 500 *ccm* ein Mehr oder Minder von 0.30 *ccm* zulässig, also 0.6 ‰. Die Bestimmungen über den maximalen Kolbenhalsdurchmesser werden nur formell geändert. Die Fehlergrenze für den Kolben von 250 *ccm* wird auf 0.1 *ccm*, also auf 0.4 ‰ festgesetzt.

anzubringen, und es ergeben sich als unvermeidliche Fehler bei engstem und maximalem Kolbenhals folgende Werte:

Inhalt	2000	1000	500	250	200	100	50 <i>ccm</i>
Fehler b. engstem Hals	0.01	0.01	0.03	0.06	0.07	0.14	0.28 ‰
» » maxim. »	0.12	0.15	0.30	0.28	0.28	0.58	0.80 »

Ich teile nachstehend einige Wägungsergebnisse mit Maasskolben mit, um zu prüfen, ob diese innerhalb der so berechneten Fehlergrenzen bleiben. Vergleicht man die Werte, die für verschiedene Wägungen bei demselben Kolben gewonnen wurden, so muss genauere Übereinstimmung gefunden werden, als obigen Fehlern entspricht. Denn die Ablesung bei einem Kolben kann etwas genauer als mit 0,5 *mm* gemacht werden.

Ein Literkolben von 20 *mm* Halsdurchmesser gab auf 15° reduziert bei drei Bestimmungen:

1002.19 1002.27 1002.04, Mittel: 1002.17.

Hieraus folgt ein Fehler der einzelnen Bestimmung von 0.13‰ und des Mittelwertes von 0.075‰. Für einen 500 *ccm*-Kolben gilt derselbe maximale Kolbenhals, wir werden also dieselbe Genauigkeit der Ablesung und denselben absoluten Fehler haben. Wegen des halben Volumens gegenüber dem Literkolben haben wir aber einen Fehler von 0.26 bzw. 0.15‰. Der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.26‰ liegt also dem zugelassenen 0.3 ziemlich nahe.

Ein 100 *ccm*-Kolben von gleichfalls maximalem Durchmesser — 12 *mm* — gab:

99.424 99.434 99.467 99.435 99.468, Mittel: 99.456,
woraus sich *f* mit 20 *mg*, gleich 0.2‰, *F* mit 9 *mg*, gleich 0.09‰, berechnet. Da der maximale Durchmesser bei dem 200 *ccm*-Kolben ebenfalls 12 *mm* ist, finden wir dort doppelte Genauigkeit, nämlich *f* = 0.1‰, *F* = 0.045‰.

Endlich beim 50 *ccm*-Kolben wurde gefunden:

50.039 50.062 50.013 50.023 50.034, Mittel: 50.034,
woraus *f* = 0.0185, gleich 0.37‰, und *F* = 0.0083, gleich 0.17‰.

Vergleichen wir die zugelassenen Fehler (I.) mit der Genauigkeit der Ablesung bei den einzelnen Bestimmungen (II.) in Kolben vom maximalen Durchmesser des Halses:

	1000	500	200	100	50
I.	0.30	0.30	0.50	1.00	1.00 ‰
II.	0.13	0.26	0.10	0.20	0.37 »

so finden wir, dass die Gebrauchsfähigkeit der Maasskolben fast durchgängig grösser ist als ihre Aichung, und zwar mit Ausnahme des 500 *ccm*- und 50 *ccm*-Kolbens beträgt die Ablesegenauigkeit

mindestens das Fünffache. Diese wird ohne Zweifel auch bei den Ausnahmen erreicht werden können, wenn die maximalen Kolbenhalsdurchmesser herabgesetzt werden. Wir fanden bereits oben für dieselben Kolbengrößen notwendig, ihren Halsdurchmesser auf 14 bzw. 8 *mm* herabzusetzen, damit die gleiche Verschiebung der Marke annähernd den gleichen Fehler bei allen Kolben hervorbringt.

Eigentlich überflüssig, aber nach meinen Erfahrungen im höchsten Grade notwendig, ist die Bemerkung, dass beim Gebrauch von Maasskolben der Teil des Halses oberhalb der Marke trocken sein muss. Es ist deshalb bei den obigen Bestimmungen stets der Hals mit Filtrierpapier ausgewischt und dann mit einer Kapillarpipette, die Tropfen von 0.025 *ccm* entliess, zur Marke aufgefüllt worden.

Die Normalaichungskommission lässt auch Kolben auf Aufguss zur Aichung zu, und zwar mit den doppelten Fehlergrenzen. In wissenschaftlichen Laboratorien wird davon kaum Gebrauch gemacht, und man wird bei kleineren Flüssigkeitsmengen stets lieber Pipetten verwenden. Da aber die Genauigkeit beim Gebrauch recht gross ist und jedenfalls in den zugelassenen Fehlergrenzen bleibt, möchte die Verwendung doch häufig recht angenehm sein.

Büretten.

Die Bürette ist eigentlich das Hauptmessinstrument der Maassanalyse, durch dessen Hilfe wir beliebige Mengen Flüssigkeit, wie sie für die Maassanalyse gebraucht werden, abgeben und nachher messen können. In ihr liegt auch, soweit die Messgefässe in Betracht kommen, die Begrenzung der Analyse. Denn die Rücksicht auf die Gebrauchsfähigkeit verlangt erstens eine nicht zu grosse Länge der Bürette, zweitens einen nicht zu kleinen Inhalt. Beide Forderungen sind aber natürlich nur auf Kosten der genauen Ablesung zu erreichen. Als Minimum des Inhaltes der Büretten für allgemeine Zwecke wird man 30 *ccm* fordern müssen, um bequem mit 20 bis 25 *ccm* titrieren zu können. Für die Jod- und Permanganatlösungen verwendet man gewöhnlich Röhren von 50 *ccm* und titriert mit doppelten Mengen. Haben diese Büretten dieselben Durchmesser, so bleibt die erreichte Genauigkeit dieselbe. Die im Handel befindlichen Büretten zu 30 *ccm* haben gewöhnlich geringeren Durchmesser. Bei beiden Büretten ist der *ccm* etwa 1 *cm* lang, die Genauigkeit der Titration mit Jod oder Permanganat ist also unter sonst gleichen Umständen doppelt so gross.

Genauigkeit der Ablesung.

Für die Beurteilung der Genauigkeit, die die Büretten gestatten, fragt es sich zunächst nach der der Ablesung. Ist die Entfernung zwischen 2 *ccm*-Strichen 1 *cm*, so beträgt sie bei $\frac{1}{10}$ Teilung 1 *mm* für die Striche kleinster Entfernung, und dies ist auch die von der Aichungskommission vorgeschriebene Minimalentfernung. Fresenius giebt seinen Büretten etwas grössere Ausmessungen; die Länge des graduierten Teiles beträgt bei 30 *ccm* Inhalt 43 *cm*, die Entfernung zwischen zwei kleinsten Teilstrichen also 1.43 *mm*. Weiter wird man nur in Ausnahmefällen gehen. Für die Genauigkeit der Ablesung giebt Fresenius an, man könne 10 *ccm* entlassen mit Schwankungen von 0.01 *g*; wende man Schwimmer an, so steigere sich die Genauigkeit auf 0.002 *g*. Diese Angaben sind kritiklos in viele Bücher übergegangen, so in Winkler's und Menschutkin's Leitfaden. Nimmt man die Maasse der Fresenius'schen Bürette, so bedeuten obige Zahlen, dass man den Stand der Flüssigkeiten in der Bürette messen kann ohne Hilfsmittel auf 0.143 *mm* und mit Schwimmer auf 0.0286 *mm* genau. Dass letzteres unter allen Umständen unmöglich ist, bedarf keines Beweises. Ersteres ist bei grosser Übung wohl möglich und kann bei Anwendung einiger Hilfsmittel mit ziemlicher Sicherheit erreicht werden. Diese Hilfsmittel sind der Schellbach'sche Streifen und das Ringsystem, wie es von der Normalaichungskommission vorgeschrieben ist. Gegen das letztere hört man viele Einwendungen; man gewöhnt sich aber namentlich bei dunklen Flüssigkeiten rasch daran. Bei diesen ist der Schellbach'sche Streifen unbrauchbar; ihm haftet überdies der Übelstand an, dass man nach einem fernen Punkte visieren muss, um einen Parallaxenfehler zu vermeiden. Dieser ferne Punkt muss aber schon ziemlich weit entfernt sein, was beim Arbeiten häufig unmöglich ist. Allerdings gewöhnt man sich auch ohne Fernpunkt beim Schellbach'schen Streifen den Parallaxenfehler zu vermeiden. Ohne alle Schwierigkeit gelingt dies bei den das Rohr weit umfassenden Marken der Aichungskommission. Aber auch hier hat die Genauigkeit der Ablesung bei $\frac{1}{10}$ *mm* nach meiner Erfahrung eine Grenze. Ob die Ablesung durch Schwimmer genauere Ergebnisse liefern kann, wage ich nicht zu entscheiden; nach meinen persönlichen Erfahrungen sind sie schlechter, und das ganze Arbeiten mit Schwimmern, gleichviel welcher Konstruktion, so widerwärtig, namentlich bei Ab- und Zulaufbüretten, und so voll Fehlerquellen, dass ich ihre Abwesenheit in der Aichungsvorschrift nur mit Freuden begrüßen kann.

Die Ablesemöglichkeit an den üblichen Büretten mit 1 — 2 *mm* Entfernung der Striche für 0.1 *ccm* Inhalt kann man also auf 0.01 *ccm*

beschränken; bei 20 *ccm* giebt dies 0.5 ‰ oder auch etwas weniger, bleibt aber jedenfalls unter 1 ‰. Also wird auch hier die Genauigkeit erreicht, die in Anbetracht der anderen Fehlerquellen der Maassanalyse erreichbar ist.

Justierbarkeit.

Kann nun aber diese Genauigkeit beim Justieren erreicht werden? Die Antwort darauf muss glatt »nein« lauten. Die Fehlergrenzen der Normalaichungskommission sind denn auch beträchtlich grösser. Nach ihr darf der Fehler des gesamten Rauminhaltes betragen:

bei	1 bis einschliesslich	2 <i>ccm</i>	0.01 = 10	bis	5 ‰
» mehr als	2	»	10	»	0.02 = 10
»	»	10	»	30	» 0.03 = 3
»	»	30	»	50	» 0.05 = 1.7
»	»	50	»	100	» 0.10 = 2

In der letzten Spalte habe ich die Fehler in ‰ hinzugefügt.

Die Tabelle gilt für Büretten und Messpipetten; erstere — ohne das Ansaugerohr der letzteren — sind von 5 *ccm* Inhalt an aichfähig. Die Fehlergrenzen der Tabelle sind dieselben wie bei den Pipetten, und man muss ihnen denselben Vorwurf machen wie dort, den, dass die Fehlergrenzen nach unten erheblich wachsen, also nicht in gleichem Verhältnisse zum Inhalt bleiben. Es macht jedenfalls nicht die geringste Schwierigkeit, den Inhalt der kleineren Büretten ebenfalls auf 1 ‰ zu justieren, wenn man sachgemäss den Durchmesser der Röhre verkleinert. Welche Ungeheuerlichkeit die Zulassung von 0.01 *ccm* Fehler für eine 1 *ccm*-Messpipette bedeutet, zeigt die Thatsache, dass bei einem Rohr von 2 *mm* Durchmesser und bei 1 ‰ Fehler die Marke um 3.18 *mm* nach oben oder unten verschoben sein kann. Es wäre wünschenswert, die eigentlichen Büretten so zu justieren, dass der Gesamtinhalt auf 1 ‰ richtig ist. Dies ist ohne Zweifel technisch zu erreichen.

Wenn wir auch bei den Büretten die von der Aichungskommission nicht aufgesuchte notwendige Begrenzung der Bürettenmaasse festzustellen versuchen, so kommen wir zu folgendem:

Wenn 1 *mm* die geringste Entfernung zwischen zwei benachbarten Teilstrichen ist und wie bei den Büretten zu wissenschaftlichem Gebrauch wohl ausschliesslich $\frac{1}{10}$ *ccm* entspricht, so ergibt sich als maximaler Durchmesser einer solchen Bürette 11.28 *mm*. Nehmen wir geringere Durchmesser an, so ergeben sich die in den anderen Spalten beigesetzten Zahlen für den Fehler auf 10 bzw. 20 *ccm*, wenn die Ablesung auf $\frac{1}{10}$ *mm* genau angenommen wird, und ferner die Länge der Bürette für einen Gesamtinhalt von 1, 2, 5, 10, 30 und 50 *ccm*.

Bei $\frac{1}{10}$ mm Ablesung:

Durch- messer	Fehler in ‰ auf		Länge in ccm					
	10 ccm	20 ccm	1 ccm	2 ccm	5 ccm	10 ccm	30 ccm	50 ccm
11.28 mm			1.00	2.00	5.00	10.0	30.0	50.0
10 mm	0.8	0.4	1.27	2.54	6.35	12.7	38.1	63.7
8 »	0.5	0.25	1.99	2.98	9.95	19.9	59.7	99.5
6 »	0.3	0.15	3.53	7.06	17.0	35.3	105.9	176.5
4 »	0.13	0.07	7.96	15.92	39.0	79.58	238.7	397.9
2 »	0.03	0.02	31.8	63.6	159	318.4	955.2	1592.0

Man sieht ohne weiteres, dass Büretten von 50 ccm Inhalt mindestens 10 mm Durchmesser haben müssen, um nicht zu lang zu werden. Für Büretten von 30 ccm Inhalt dürfte die untere Grenze bei 8 mm Durchmesser liegen, bei 10 ccm kann man allenfalls bis 5 mm gehen, bei 5 und 2 ccm bis auf 4 mm und bei 1 ccm bis auf 2 mm bzw. 3 mm Durchmesser, ohne dass die Länge der Bürette deren Gebrauchsfähigkeit beeinträchtigt. Bei diesen minimalen Durchmessern gelten dann folgende Fehler:

Inhalt in ccm	minimaler Durchmesser	Fehler in ‰ bei $\frac{1}{10}$ mm Ablesedifferenz		
1 ccm	2 mm	0.3		
2 »	3 »	0.4		
5 »	4 »	0.25		
10 »	5 »	0.2		
30 »	8 »	0.5	0.25	0.17
50 »	10 »	0.8	0.4	0.27

bei 10 ccm, 20 ccm, 30 ccm

Die Fehler bleiben allenthalben unter 1 ‰.

Eine letzte Frage entsteht nach dem Maximaldurchmesser, den eine Bürette haben darf, damit der Fehler beim Gesamthalt oder bei grösseren Büretten als 10 ccm der Fehler für je 10 ccm 1 oder 2 ‰ nicht überschreitet. Und zwar können diese maximalen Durchmesser berechnet werden für eine vorausgesetzte Ablesegenauigkeit von 0.1 oder 0.2 mm. Die Berechnung geschieht nach den Formeln:

$$r^2 \pi h = V$$

$$r = \sqrt{\frac{V}{\pi h}}$$

Und zwar bedeutet darin r den Radius, h die Ablesegenauigkeit 0.1 oder 0.2 mm und V das Volum, um das die Bürette zu gross oder zu klein sein darf. Wir erhalten so folgende Tabellen:

I. Ablesegenauigkeit 0.1 mm.

Beanspruchte Genauigkeit 1 ‰			Beanspruchte Genauigkeit 2 ‰		
V	maximal. Durchmesser		V	maximal. Durchmesser	
1	1 cmm	3.6 mm	2 cmm	5.0 mm	
2	2 »	5.0 »	4 »	7.1 »	
5	5 »	7.1 »	10 »	11.3 »	
10	10 »	10.1 »	20 »	16.0 »	

Setzt man hingegen die Ablesegenauigkeit auf 0.2 *mm* fest, so erhält man:

II. Ablesegenauigkeit 0.2 *mm*.

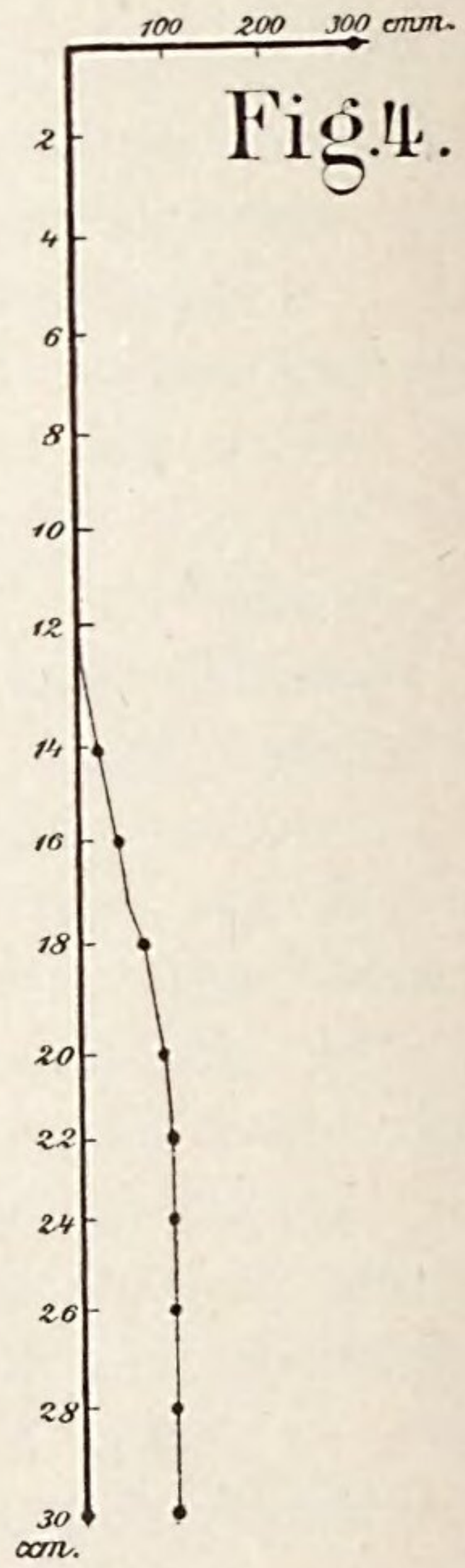
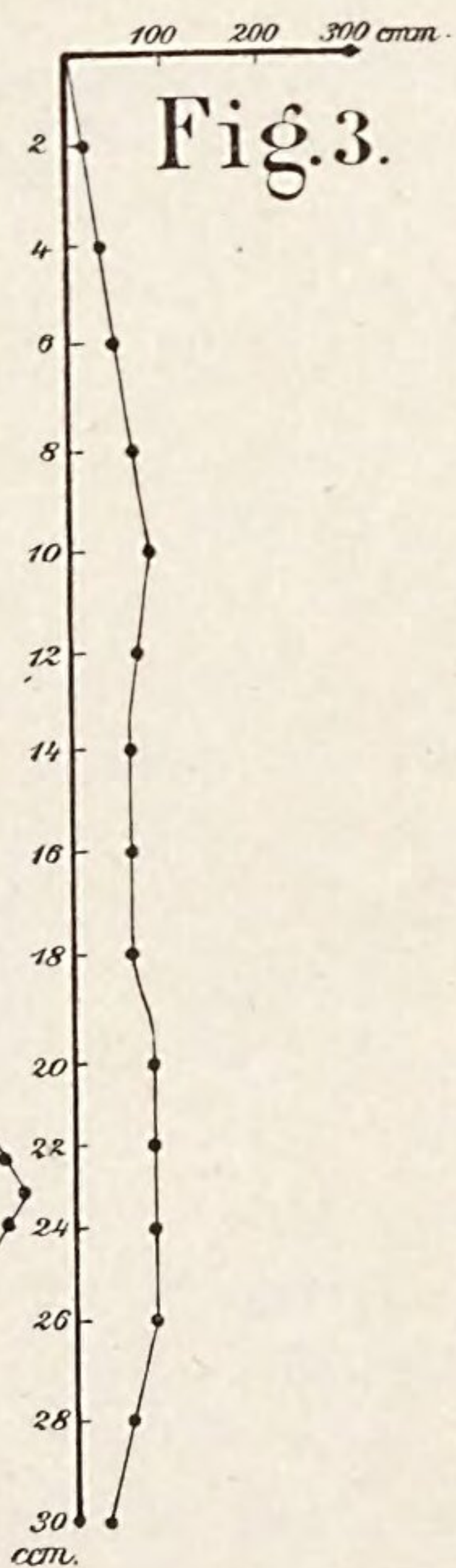
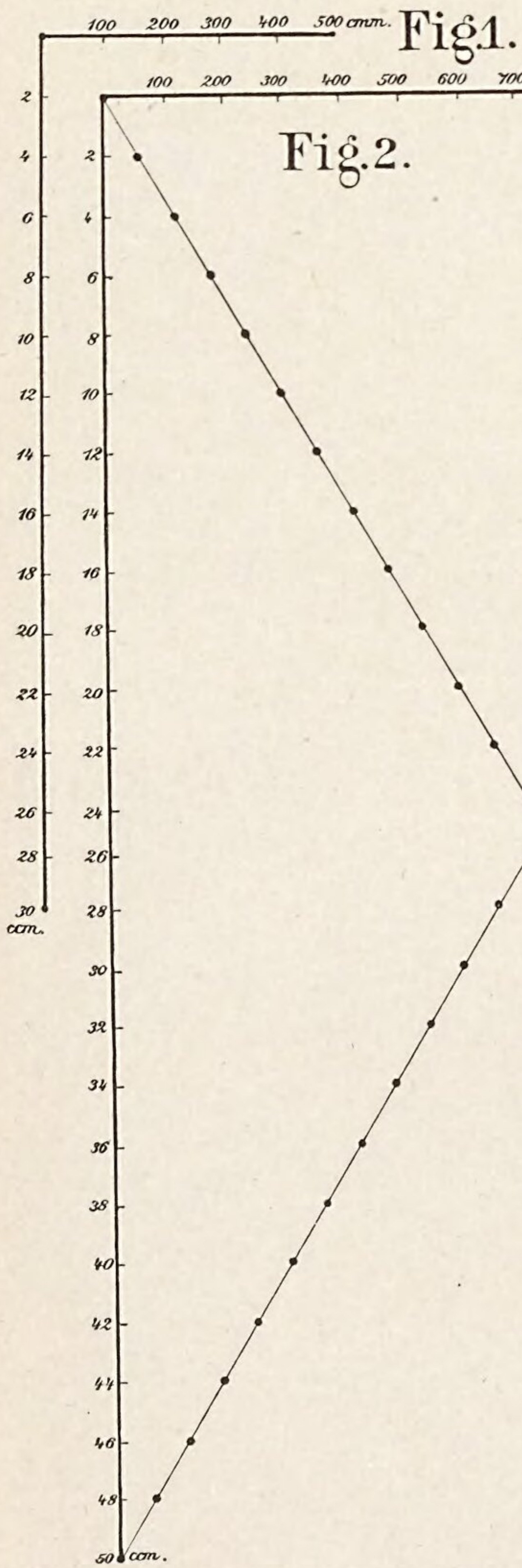
	Beanspruchte Genauigkeit 1 ⁰ / ₀₀			Beanspruchte Genauigkeit 2 ⁰ / ₀₀	
	V	maximal. Durchmesser		V	maximal. Durchmesser
1	1 <i>cm</i>	2.3 <i>mm</i>	2	2 <i>cm</i>	3.6 <i>mm</i>
2	2 »	3.6 »	4	4 »	5.1 »
5	5 »	5.6 »	10	10 »	8.0 »
10	10 »	8.0 »	20	20 »	10.1 »

Für die weitere Einteilung bestimmt die Normalaichungskommission, dass die Fehler desjenigen Raumes, welcher in zehn aufeinander folgenden kleinsten Teilabschnitten enthalten ist, bei Büretten und Messpipetten mit Einteilung in 0.01 *ccm* bis einschliesslich 0.2 *ccm* an keiner Stelle der Einteilung mehr als ein Drittel eines kleinsten Teilabschnittes, bei den anderen nicht mehr als ein Viertel betragen soll, d. h. also bei Büretten mit Einteilung in 0.1 *ccm* darf der Kubikcentimeter um 0.03 *ccm*, mithin um 3⁰/₀ falsch sein. Diese Bestimmungen ermöglichen, dass amtlich geaichte Büretten denkbar sind, die auf 25 *ccm* 0.75 *ccm* Fehler also 3⁰/₀ zeigen, dann nämlich, wenn bei einer 50 *ccm*-Bürette bei jedem der ersten 25 *ccm* die maximale Fehlergrenze in dem einen Sinne und bei den nächsten 25 *ccm* in dem anderen Sinne vorhanden ist. Das Gesamtvolum ist dann richtig, und doch ist die Bürette vollständig unbrauchbar. Die Bestimmung in § 1 Absatz 4: »Der Querschnitt der Messgeräte soll überall kreisförmig sein; der zu¹⁾ messende Raum darf sich, vom grössten Durchmesser an betrachtet, höchstens einmal nach oben und unten verjüngen«, dürfte schwerlich ein Schutz sein. Wie diese Prüfung vorgenommen werden soll, ist nicht zu verstehen; jedenfalls ist die Bedingung von der oben konstruierten Bürette erfüllt.

Einen Schutz gegen derartige Büretten würde nur eine Bestimmung geben, dass an keiner Stelle der Bürette für 10 *ccm* eine grössere Abweichung als 0.01 oder 0.02 *ccm* vorkommt, und dass innerhalb eines jeden Kubikcentimeters eine Stelle der Aichung unterworfen wird.

Man kann die Forderung auch so formulieren, dass nirgends zwischen zwei beliebigen Teilstrichen der Fehler zwischen Soll-Gehalt und wirklichem Gehalt grösser als 0.01 oder 0.02 *ccm* ist. Der Fehler kann dann für 10 *ccm* nicht mehr als 1 oder 2⁰/₀₀ betragen, und man wird je nachdem nicht weniger als 10 oder 20 *ccm* verwenden dürfen, wenn man den Fehler der Bestimmung unter 1⁰/₀₀ halten will.

¹⁾ Das Wort »zu« fehlt in der Bestimmung.



Stellt man die Fehler einer Bürette graphisch dar, so erhält man für die richtige Bürette eine gerade Linie, die mit der Ordinatenachse zusammenfällt (Fig. 1). Es ist bei den folgenden Kurven der Fehler des Volumens auf der Abscissenachse, die Kubikcentimeterzahl auf der Ordinatenachse aufgetragen, und zwar die Kubikcentimeter im viertel, die Fehler im fünffachen Maassstabe.

Für die oben (S. 30) konstruierte Bürette erhalten wir Fig. 2. Man sieht deutlich, wie in der Mitte bei 25 *ccm* der Fehler ein Maximum wird, weil die Einschränkung vergessen ist, dass das Gesamtvolum bis zu einer Ablesestelle oder ein beliebiges Volum von jeder Ablesestelle ab einen maximalen Fehler nicht überschreiten darf. Praktisch wird sich die Forderung so ergeben, dass, wenn keine Korrektionstabelle beigegeben wird, nicht nur das Gesamtvolum, sondern auch das Volum von Null bis zu jedem vollen Kubikcentimeter einen maximalen Fehler von 0.01 oder 0.02 *ccm* nicht überschreitet. Selbstverständlich muss bei jedem Kubikcentimeter-Strich eine Aichung vorgenommen werden. Man wird deshalb und da es schwer hält, derartige kalibrige Röhren zu finden, wieder auf die Forderung einer Korrektionstabelle zurückkommen. Nicht in der sorgfältigen Herstellung der Teilung, sondern in der sorgfältigen Messung der Fehler wird die Arbeit bei der Anfertigung einer guten Bürette bestehen.

Ganz ähnlich liegt, wie ich einer mündlichen Mitteilung des Herrn Professor Ostwald verdanke, die Sache bei den Thermometern. Zeitweilig hat man versucht, die Kaliberfehler der Röhren bei den Teilungen zu berücksichtigen; das hat sich aber als unpraktisch erwiesen, die Fehler wurden sogar grösser, statt kleiner. Man ist davon abgekommen und verwendet jetzt gleichmässige Teilung und Korrektionstabellen.

Ich gebe schliesslich noch einige Fehlerkurven für in meinem Besitz befindliche Büretten. Jede dieser beiden Büretten, die nicht geaicht sind, aber den Vermerk tragen: »Normal unter Garantie«, entsprechen hinsichtlich der Teilungsfehler den Bestimmungen der Aichungskommission beziehentlich des internationalen Kongresses, die erste auch hinsichtlich des Gesamtfehlers, und doch sind die Büretten ohne Korrektionstabellen unbrauchbar (Fig. 3 und 4). Man erkennt aus den Kurven übrigens ohne weiteres, dass alle Stücke der Bürette richtig sind, bei der der Fehler des Anfangs- und Endpunktes gleich ist, und ferner, dass der Fehler eines Bürettenstückes abhängt von der Differenz der Fehler des Gesamtinhaltes an den beiden Endstellen. Hierin liegt der grundsätzliche Fehler in den Bestimmungen der Normalaichungskommission und anscheinend noch mehr des internationalen Kongresses, dass nur die

Fehler einzelner kleiner Stücke und nicht die Fehler von beliebigen in Betracht gezogen werden. Bei kleinen Volumunterschieden sind aber die Fehlerunterschiede natürlich kleiner als bei grossen.¹⁾

Vorschläge für die Aichung.

Da die Herstellung genauer Büretten in den oben festgelegten Fehlergrenzen überaus schwierig ist, so wäre es zweckmässig, überhaupt darauf zu verzichten und jeder Bürette eine Korrektionstabelle beizugeben. Diese Forderung hat schon der Verein Deutscher Chemiker²⁾ gegenüber der Normalaichungskommission als Wunsch aufgestellt, aber ohne Erfolg und ohne dass Gründe für die Ablehnung bekannt geworden sind. Ich möchte den Vorschlag wieder aufnehmen und an einen Gedanken Classen's anknüpfen.³⁾ Er empfiehlt, die Korrektion für eine jede gemessene Stelle auf der Bürette mit dem Diamant aufzuschreiben. Ich möchte dies dahin abändern, dass die Bürette erst nach der Aichung bezeichnet wird; es würden also anstatt der Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. gleich die korrigierten Werte aufgeätzt. Einen mir privatim von Herrn Dr. Th. Paul gemachten Vorschlag möchte ich hier noch erwähnen, den nämlich, auf der einen Seite der Teilung die Zahlen selbst, auf der anderen die korrigierten Zahlen aufzutragen. Mir scheint das aber wegen der möglichen Verwechslungen nicht gerade empfehlenswert.

¹⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit erst wird mir die Bekanntmachung der kaiserl. Normalaichungskommission vom 2. Juli 1897 bekannt, wonach die Bestimmung vom 26. Juli 1893, § 4, Abs. 2, folgende Fassung erhält:

»Ferner darf der im Mehr oder Minder zuzulassende Fehler für den von jedem Striche abgegrenzten Raumgehalt sowie für den Raumgehalt, welchen zwei Striche zwischen einander abgrenzen, nicht grösser sein als die Hälfte des zulässigen Fehlers des Gesamtraumgehalts, falls es sich um einen Fehler von weniger als die Hälfte des Gesamtraumgehalts handelt, und nicht grösser als der ganze Betrag dieses Fehlers, falls dabei als Soll-Raumgehalt die Hälfte oder mehr des Gesamtraumgehalts in Frage kommt. Die Teilung soll nach dem Augenschein gleichmässig sein. Keinesfalls dürfen benachbarte kleinste Teilabschnitte um mehr als ein Viertel ihrer durchschnittlichen Länge voneinander abweichen.«

Diese Bestimmung genügt jedenfalls in Bezug auf Genauigkeit allen Anforderungen, stellt aber an die Verfertiger der Büretten Ansprüche, die nur ausnahmsweise erfüllt werden können (vergl. noch S. 35, Anm.). Die Bekanntmachung der Normalaichungskommission findet sich abgedruckt Ztschrft. f. angew. Ch. 1897, S. 643, und Ztschrft. f. analyt. Ch., 37, Amtl. Verordnungen u. Erlasse, S. 2, Anhang zu Heft 8.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 191.

³⁾ Lehrbuch der Titrimethode, 7. Aufl., S. 18 (1896).

Auslaufzeit.

Für den fehlerfreien Gebrauch der Büretten ist noch ein Punkt von Wichtigkeit, die Auslaufzeit. Über diesen ist von jeher viel in den Anleitungen zur Maassanalyse geschrieben worden; aber exakte Messungen sind mir nicht bekannt geworden. Zweifellos ist, dass man je nach der Zeit, die nach beendetem Ausfliessen verstreicht, verschiedene Ablesungen erhält, und ebenso ist klar, dass es, wie bei den Pipetten, zwei Wege giebt, gleichmässige Ablesungen zu erhalten. Einmal kann man — und dieser Weg ist ausschliesslich bisher betreten worden — nach dem beendeten Ausfluss warten, bis kein Nachlauf mehr erfolgt, oder man regelt die Auslaufzeit so, dass kein Nachlauf eintritt. Merkwürdigerweise ist stets das erste Verfahren gewählt worden, trotzdem man, wie ich zeigen will, mit dem anderen schneller arbeitet, und auch Irrtümer, wenn einmal die Sache in Ordnung ist, ausgeschlossen sind. Unbegreiflich ist es auch, weshalb die Aichungskommission nicht den zweiten Weg gewählt hat, da sie nur für Hahnbüretten die geeignete Ausflusszeit festzusetzen und geaichte Ausflussspitzen einzuführen brauchte.¹⁾ Freilich waren dazu wissenschaftliche Untersuchungen über die Dauer des Ausflusses notwendig, und solche waren scheinbar für die Aichungskommission nicht zu gewinnen.

Ich gebe folgende Zahlen: Eine Hahnbürette gab beim Ausfluss während t Sekunden sofort eine Ablesung a , nach zwei Minuten eine solche von b Kubikcentimeter:

t	a	b	Nachfluss
28	40.13	40.07	0.06
27	40.21	40.16	0.05
26	40.34	40.29	0.05
80	40.09	40.09	0.00
70	40.13	40.13	0.00

Hiernach genügt eine Ausflusszeit von 70", um jeden Nachfluss auszuschliessen; man spart also gegenüber der Vorschrift der Aichungskommission mindestens 50" bei jeder Messung.

Eine zweite Messungsreihe gab:

t	a	b	Nachfluss
32	40.28	40.26	0.02
35	40.22	40.22	} 0.00
38	40.30	40.30	
43	40.46	40.46	
55	40.24	40.24	

¹⁾ Das Bedürfnis nach solchen scheint auch für die jetzigen geaichten Büretten vorhanden; wenigstens deutet darauf eine Notiz in der Preisliste (S. 156) zu No. 1387 von E. Leybold's Nachfolger in Köln hin, welche Firma die Lieferantin des Aichamtes ist.

Hiernach lässt sich die Ausflusszeit noch beträchtlich herabsetzen.
Mit einer Quetschhahnbürette erhielt ich :

t	a	b	Nachfluss
5	30.02	29.77	0.25
5	29.80	29.50	0.30
5	29.97	29.76	0.21
22	29.60	29.56	0.04
22	29.60	29.58	0.02
22	29.51	29.49	0.02
25	29.36	29.34	0.02
45	29.63	29.63	0.00
45	29.71	29.71	0.00

Schliesslich gebe ich noch folgende Reihe mit der Quetschhahn-
bürette :

t	a	b	Nachfluss
7	10.14	10.12	0.02
7	10.10	10.07	0.03
7	10.26	10.25	0.01

Das entspricht, wenn 30 *ccm* auslaufen, $t = 21''$, wobei ein ähnlicher Nachlauf stattfindet.

Es finden sich hier, wie ja auch nicht anders zu erwarten war, ganz dieselben Verhältnisse wie bei den Pipetten, und man wird hier wie dort eine minimale Ausflusszeit von 40'' oder besser 45'' verlangen.

Praktisch würden sogar noch kleinere Ausflusszeiten genügen, weil man den Ausfluss kaum je ununterbrochen erfolgen lässt, sondern gegen Ende der Titration langsam arbeiten muss.

Beschlüsse des internationalen Kongresses für angewandte Chemie.

Im Jahre 1896 hat der II. internationale Kongress für angewandte Chemie über die internationale Ordnung der Messgefässe verhandelt, und hierbei ist der allgemeine Teil der vom Verein Deutscher Chemiker gemachten Vorschläge angenommen worden. Für die Durchberatung der Einzelheiten und die Ausarbeitung der Tabellen ist eine deutsche und eine französische Kommission eingesetzt worden,¹⁾ die gemeinsam ihre Vorschläge dem 1898 in Wien stattfindenden III. internationalen Kongress für angewandte Chemie vorlegen soll. Über die Thätigkeit dieser Kommissionen ist bisher nichts bekannt geworden; auch die Verhandlungen auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker (Hamburg 1897)²⁾ geben thatsächlich nichts neues.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 26.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 519

Gegen die allgemeinen Bestimmungen lässt sich kaum etwas einwenden; dagegen ist der Zusatz wünschenswert, dass auf den Gefässen die Fehlergrenzen bezeichnet werden. Gegen die speziellen Bestimmungen bestehen aber die vorstehend begründeten Einwendungen über Auslaufzeit, Ablesezeit, Fehlergrenzen u. s. w. ebenso wie gegen die Bestimmungen der Normalaichungskommission, denen sie im wesentlichen nachgebildet sind. Für Messkolben sind die Fehlergrenzen etwas herabgesetzt, nämlich auf:

0.025	.	.	.	.	Inhalt kleiner als	50 <i>ccm</i>
0.05	.	.	.	.	Inhalt von	50— 100 »
0.01	.	.	.	.	Inhalt von	100— 300 »
0.015	.	.	.	.	Inhalt von	300— 500 »
0.2	.	.	.	.	Inhalt von	500— 800 »
0.3	.	.	.	.	Inhalt von	800—1000 »
0.5	.	.	.	.	Inhalt von	1000—2000 »
0.5	.	.	.	.	für je weitere	1000 <i>ccm</i> Inhalt.

Hiermit ist insbesondere für die Kolben von 50—500 *ccm* Inhalt den S. 24 gestellten Bedingungen genügt.

Für Pipetten gelten die Fehlergrenzen der Normalaichungskommission; hinzugefügt ist die Bestimmung, dass für je 100 *ccm* über 200 *ccm* 0.1 *ccm* mehr Fehler gestattet ist.

Für Büretten ist die Fehlergrenze der Aichungskommission unverändert angenommen worden. Es heisst dann: »Die Teilungsunregelmässigkeiten sollen $\frac{1}{3}$ des kleinsten Teilabschnittes nicht überschreiten, wenn dieser gleich oder kleiner ist als 0.2 *ccm*, sonst $\frac{1}{4}$ des kleinsten Teilabschnittes«. Diese Bestimmung bedarf entschieden der Erläuterung und der Beschränkung, dass in einem bestimmten Intervall nicht grössere Fehler entstehen dürfen als einer bestimmten Abweichung entspricht, also beispielsweise in 10 *ccm* nicht grösser als 1‰ oder wie sonst. So wie die Bestimmung jetzt lautet, sind Büretten zulässig, wie die oben S. 30 konstruierte mit 3‰ Fehler auf 25 *ccm* Inhalt.¹⁾

¹⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit hat der internationale Kongress in Wien stattgefunden. Ich habe vergeblich versucht, die allgemeinen Principien durchzusetzen und habe mich darauf beschränken müssen, durch Einzelanträge eine möglichst gleichmässige Fehlergrenze herbeizuführen. Es sind deshalb gestrichen und von der Aichung ausgeschlossen, die Kolben über 2000 *ccm* und die Pipetten von 1 und 2 *ccm*. Die so ausserordentlich wichtige Herabsetzung der Fehlergrenze für die 10 *ccm* Pipette konnte nicht erreicht werden. Dagegen wurde auf meinem Antrag beschlossen, die Abänderung des § 4. Abs. 2 der Verordnung der kaiserl. Normalaichungskommission vom 26. Juli 1893 durch die Verordnung vom 2. Juli 1897 sinngemäss zu berücksichtigen. Gegenüber der Darstellung des Herrn Professor Dr. F. Fischer, Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 775, möchte ich ganz ausdrücklich hervorheben, dass es mir bei meinem Vorgehen durchaus nicht darauf ankam, die Genauigkeitsgrenzen durchgängig zu verengern, sondern nur sie möglichst gleichmässig zu gestalten.

Zusammenfassung und Vorschläge.

Ich fasse zum Schluss zusammen, was für die Aichung und Prüfung der Messgefässe erkannt ist und zur Ausführung gefordert werden muss:

1. Es ist wünschenswert, Genauigkeitsklassen einzuführen und auf jedem Messinstrument dadurch zu bezeichnen, in welche Klasse es gehört, dass man die Fehlergrenze, mit der das Instrument gebraucht werden kann, in ‰ angiebt.

2. Für Pipetten und Maasskolben darf die erste Genauigkeitsklasse nur Instrumente umfassen, die auf ± 0.5 ‰ richtig sind.

3. Büretten können mit wünschenswerter Genauigkeit nicht justiert werden, sie sind nur zu aichen, und zwar so, dass jede gemessene Stelle auf ± 0.1 mm richtig ist. Zu aichen ist die Bürette so, dass in dem Bereiche jedes Kubikcentimeters eine geprüfte Stelle liegt.

Fehler durch Wägungen.

Obwohl die Maassanalyse im allgemeinen ihre Bestimmungen auf die Volumbestimmung gründet, kann sie doch die Wägungen nicht ganz entbehren; sie bedarf ihrer namentlich bei der Titerstellung, dann auch zuweilen bei der Abgrenzung der zu untersuchenden Proben. Ich sehe hier natürlich ab von den Fehlern, die durch fehlerhafte Waagen und Gewichte verursacht werden, und will nur prüfen, wie weit die Genauigkeit der Wägung sein muss, um nicht grössere Fehler, als wie sie durch andere Umstände so wie so mitgebracht werden, in die Maassanalyse hineinzubringen.

Genauigkeit der Wägung.

Nehmen wir an, dass eine Genauigkeit der maassanalytischen Messungen von 1 ‰ zu erstreben und im allgemeinen auch zu erreichen ist, so müssen wir alle Wägungen auf mindestens 1 ‰, wenn möglich auf einige Zehntel ‰ ausführen. Setzen wir die Genauigkeit, mit der die einzelne Wägung einer kleineren Substanzmenge — ohne ganz besondere Vorsichtsmassregeln — noch vollzogen werden kann, gleich 0.2 mg, so folgt, dass man zu maassanalytischen Operationen niemals kleinere Substanzmengen abwägen darf als 0.2 g, wenn nämlich die erreichbare Genauigkeit von 1 ‰ nicht aufs Spiel gesetzt werden soll. Es erscheint deshalb kaum zulässig, Titerstellung von $\frac{1}{10}$ norm. Alkali mit einzeln abgewogenen Mengen von Kaliumtetroxalat auszuführen, denn für 20 ccm müsste man nur 0.1695 g abwägen; für $\frac{1}{20}$ norm. Lösung wäre das Verfahren direkt unzulässig.

Reduktion auf den luftleeren Raum.

Eine weitere Fehlerquelle bietet bei genauen maassanalytischen Messungen die meist unterlassene Reduktion auf den luftleeren Raum. Sie ist meist geringfügig, kommt aber in zwei Fällen zuweilen in Betracht:

1. Wenn wie bei Titerstellungen Substanzen von sehr verschiedenem spezifischen Gewicht, z. B. Eisen und Oxalsäure oder Mohr'sches Salz, verglichen werden;

2. Wenn ein Teil der Substanzen nur oder hauptsächlich mit Messinggewichten, der andere mit Platingewichten gewogen wird.

Theoretisch entsprechen in der reduzierenden Wirkung auf Permanganat 112 g Eisen ($d = 7.86$) 126 g Oxalsäure ($d = 1.653$). Wäge ich nun Eisen und Oxalsäure z. B. in den für 1 l $\frac{1}{10}$ norm. Lösung nötigen Mengen mit Messinggewichten ab, so habe ich ohne Reduktion statt der notwendigen 1.12 g Eisen und 6.3 g Oxalsäure wirklich abgewogen: 1.120012 g Eisen und 6.3037 g Oxalsäure. Das Verhältnis zwischen Oxalsäure und Eisen, das oben 1.125 war, ist jetzt 1.12565, also 0.6‰ grösser geworden. Etwas kann das Verhältnis sich noch ändern, wenn ganz ausschliesslich Platingewichte genommen werden; der Unterschied gegen den vorliegenden Fall ist aber verschwindend; es beträgt das Verhältnis zwischen Eisen und Oxalsäure bei gleicher Abrundung der Werte nach wie vor 0.6‰ mehr als ohne alle Reduktion.

Man sieht, selbst in diesem hinsichtlich der Dichte ziemlich extreme Verhältnisse bietenden Falle wird man nur bei sehr genauen Messungen die Reduktion vorzunehmen haben.

Vergleicht man z. B. die verschiedenen Oxydationsmittel, die als Titersubstanzen der Jodometrie in Betracht kommen, so findet man die beigesetzten korrigierten Gewichte statt 1 g (bezogen auf Messinggewichte):

Kaliumbichromat . . .	Dichte	3.531	1.00020
Kaliumchromat . . .	»	2.721	1.00030
Kaliumbromat . . .	»	3.24	1.00023
Kaliumjodat . . .	»	3.89	1.00017
Kaliumbijodat . . .	»	3.955	1.00016
Natriumbromat . . .	»	3.339	1.00022
Natriumjodat . . .	»	4.277	1.00014

Das sind Korrekturen, die selbst in ihrem Höchstbetrage von 0.3‰ und ihrem grössten Unterschiede von 0.16‰ auch bei genauen maassanalytischen Messungen nicht in Betracht kommen.

Es wäre dann noch über den zweiten Punkt zu sprechen, bei dem im allgemeinen natürlich dieselben Verhältnisse gelten und bei dem dann ebensowenig die Reduktion notwendig ist. Ich möchte

aber auf einen Punkt näher eingehen, den Jüptner¹⁾ hervorgehoben hat, den nämlich, dass die Auswage der Analyse mit Messinggewichten, die Einwage aber mit Platingewichten vollzogen wird. Ich setze den Fall, ich habe eine Permanganatlösung mit $\frac{1}{10}$ norm. Oxalsäure eingestellt, also theoretisch 6.30 g, in Wirklichkeit 6.303654 g abgewogen, oder mit Rücksicht darauf, dass die drei Decigramme Platingewichte sind, 6.3037 g. Prüfe ich nun dieselbe Permanganatlösung mit Eisen, so wäge ich 0.224 g Eisen oder reduziert 0.2240216 g ab. Hieraus ergibt sich das Verhältnis Oxalsäure-Eisen 2.2511 anstatt 2.25, also 0.5 ‰ höher, während wir oben 0.6 ‰ hatten. Nennenswerte Fehler entstehen also auch hier nicht, und man kann bei den Arbeiten, für die nicht ausserordentliche Genauigkeit beansprucht wird, von der Korrektur absehen. Wünschenswert wird sie allerdings, wenn Substanzen in Betracht kommen, die sehr niedriges spezifisches Gewicht haben, z. B. unter 1.5. Sie ist also besonders bei Lösungen zu berücksichtigen.

Einfluss der Substanz.

Die richtige Auswahl der Substanz ist natürlich von hervorragender Bedeutung für die Titerstellung. Ganz abgesehen davon, dass der gewählte Körper in reinstem Zustande wirklich sich genau in verlangter Weise umsetzen muss, ist es notwendig, einen Körper zu wählen, über dessen Reinheit innerhalb bestimmter, bekannter Grenzen kein Zweifel obwalten darf. Die übliche Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit und Gebrauchsfähigkeit leidet an erheblichen Mängeln. Zwar ist in dem Buche von Krauch²⁾ alles angesammelt worden, was an Untersuchungsvorschriften bekannt ist. Es folgt aber daraus nicht, dass diese Untersuchungsvorschriften gut sind. Gegen die allgemein und besonders in diesem Buche befolgten Prüfungsvorschriften lässt sich meist ein grundsätzlicher Einwand erheben, nämlich der, dass die Prüfung nicht in derselben Weise vollzogen wird, wie sie die spätere Anwendung des Präparats vollzieht. Wenn beispielsweise für die Prüfung des Kaliumbichromates die erwärmte und mit Salpetersäure versetzte Lösung mit Silbernitrat versetzt werden soll,³⁾ so werden bei dem zur Lösung des Silberchromates notwendigen grossen Überschuss an Salpeter-

¹⁾ Jüptner, Einführung einheitlicher Analysenmethoden, Stuttgart, Enke, 1896, S. 264 (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge).

²⁾ Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, 3. Auflage, Berlin, Springer 1896.

³⁾ Krauch, a. a. O., S. 156.

säure zweifellos geringe Mengen von Salzsäure überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden können. Viel richtiger wäre es, weil die Prüfung auf das Vorhandensein von Chlor in Kaliumbichromat den Zweck hat, seine Gebrauchsfähigkeit für den Nachweis des Chlors festzustellen, das Salz mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und die etwaige Bildung von Chromylchlorid zu beobachten. Ganz besonders erscheint es aber verfehlt, qualitative Reaktionen zu verwenden, wenn es sich darum handelt, die Gebrauchsfähigkeit von Reagentien zu quantitativem Gebrauche sicherzustellen. Denn die meisten qualitativen Reaktionen sind von solcher Feinheit, dass sie Verunreinigungen erkennen lassen, deren Vorhandensein ohne irgendwelchen Einfluss auf die Verwendbarkeit des Präparates ist. Man geht zweifellos zu weit, wenn man, wie Volhard¹⁾ thut, das Mohrsche Salz deshalb als Titersubstanz anzweifelt, weil es meistens mit Rhodankalium die Reaktion auf Eisenoxyd giebt. Die Rhodanverbindungen zeigen eben Eisenoxydmengen an, die ganz ausserhalb der bei Titrationen in Betracht kommenden Fehlergrenzen liegen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Wertschätzung des Kaliumbichromates für die Schwefelsäurebestimmung in organischer Substanz hinsichtlich der Prüfung auf Schwefelsäure. Es lassen sich wohl durchaus einwandfreie Zahlen erhalten, auch wenn das Präparat nicht »absolut« frei von Schwefelsäure ist, wie dieses Krauch verlangt.

Wie schon erwähnt, müssen die für die Maassanalyse als Titer-substanzen in Betracht kommenden Verbindungen ausser der allgemeinen Bedingung: sich in bekannter Reaktion glatt umzusetzen, noch einigen anderen genügen, und vor allem müssen sie leicht rein zu erhalten sein. Diese Reinheit muss leicht festzustellen sein, dann muss sich der Wirkungswert unverändert erhalten, und schliesslich darf der Preis nicht zu hoch sein.

Diese Bedingungen sind im ganzen schwer zu erfüllen.

Ich sehe hier zunächst ab von der Hauptbedingung des richtigen, der aufgestellten Gleichung entsprechenden Umsatzes; es wird dies bei den einzelnen für die Titerstellung in Betracht kommenden Substanzen zu erörtern sein. Ob eine Substanz den erforderlichen Grad der Reinheit hat, lässt sich im allgemeinen wohl durch Vergleich mit einer anderen Substanz von bekanntem Wirkungswert feststellen; ausgeschlossen ist hierbei nicht, dass verschiedene Verunreinigungen in ihren Wirkungen sich ausgleichen. Sicherer wird man gehen, wenn man die Reinigung der Substanz solange fortsetzt, bis man Präparate erhält, die sich in ihrem Wirkungswerte nicht weiter ändern. Für ein derartiges Vorgehen können natürlich nur

¹⁾ Lieb. Ann., 198, 327, (1879).

einfache und wenig verlustreiche Verfahren gewählt werden; in Betracht kommen wohl nur Umkrystallisieren und Fällen durch Alkohol aus wässriger Lösung. Hierbei ist weiter wichtig, dass das Auskrystallisieren nicht durch Verdampfen, sondern beim Abkühlen heiss gesättigter Lösungen erfolgt. Sollen die Verluste bei diesen Reinigungsverfahren möglichst beschränkt werden, so müssen Salze gewählt werden, deren Löslichkeit in kaltem und in heissem Wasser, bezw. in Wasser und Alkohol möglichst verschieden sind. Auf diese Verhältnisse ist bisher sehr häufig wenig Rücksicht genommen worden, so ist z. B. statt des durch Umkrystallisieren leicht zu reinigenden Kaliumbichromates das leicht lösliche, nur schwierig zu reinigende Kaliumchromat empfohlen worden.

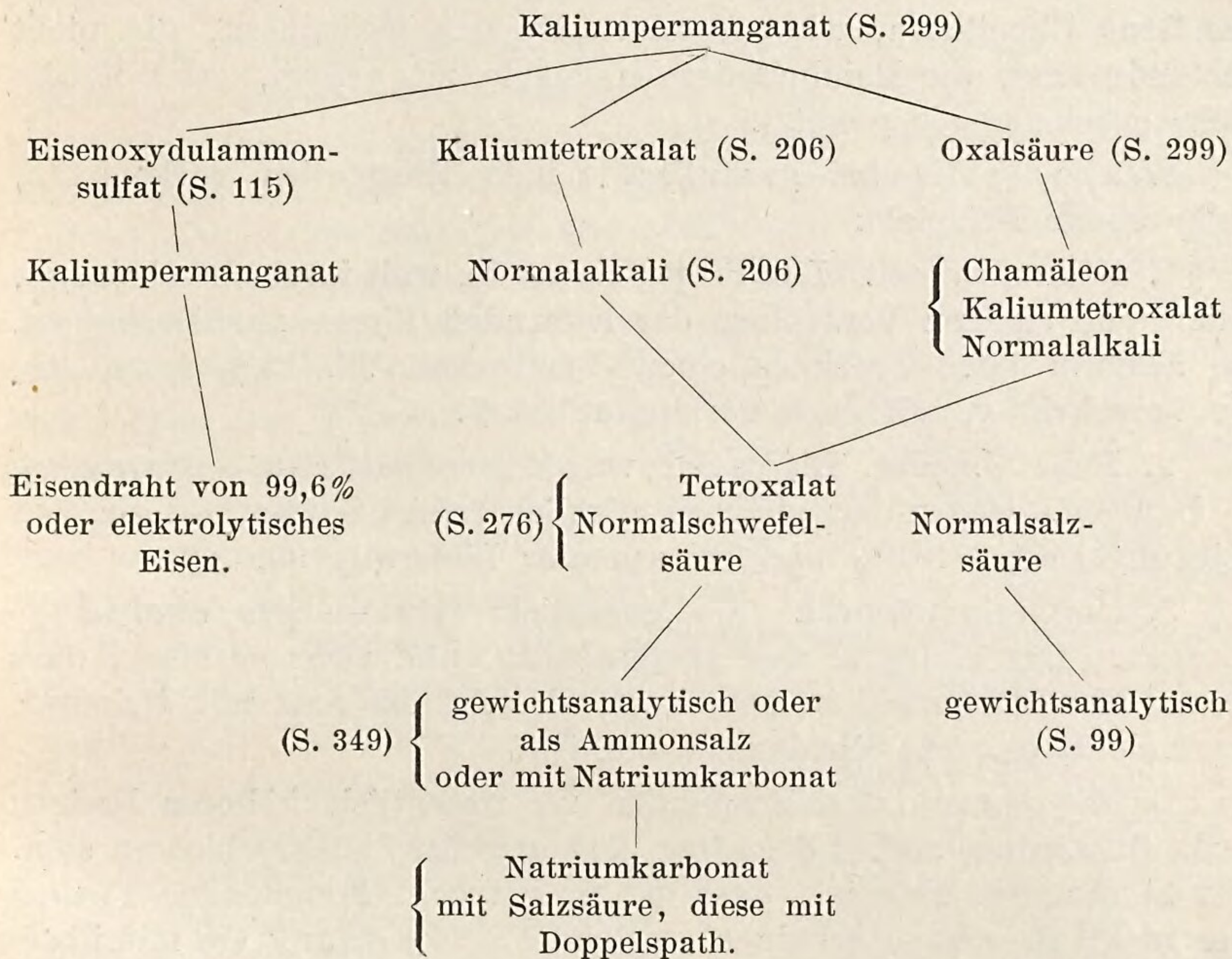
Die Konstanz des Präparates ist ein weiterer wichtiger Punkt, der besonders bei allen wasserhaltigen Präparaten sorgsam geprüft werden muss. Es braucht aber keineswegs der Wassergehalt Anlass zu geben, das Präparat deshalb zu verwerfen, wie dies zuweilen aus übergroßem Misstrauen ohne ausreichende experimentelle Prüfung geschehen ist. Auf Einzelheiten soll später bei den Verbindungen selbst zurückgekommen werden.

Hier muss aber noch ein Punkt besprochen werden, der die schwersten Gefahren für die Richtigkeit der maassanalytischen Arbeiten einschliesst: der Handel mit »garantiert reinen« Präparaten für die Analyse. Krauch hat sich ohne Zweifel ein grosses Verdienst erworben durch die Zusammenstellung der bekannten Verfahren für die Prüfung der Reagentien. Leider entbehrt die Zusammenstellung vollständig der kritischen Sichtung, und leider hat sie trotzdem eine eben deshalb ganz unberechtigte Würdigung erhalten. Wie durchaus haltlos die Prüfungsvorschriften teilweise sind, mögen die folgenden Beispiele lehren:

Nach Seite 33 (2. Auflage) stellt man den Titer der Oxalsäure mit Normalkalilauge oder mit Chamäleon fest: der Gehalt des Kalis wird mit titrierter Säure festgestellt. Diese Säuren — neben Oxalsäure auch Salzsäure und Salpetersäure, sowie Schwefelsäure — werden mit Alkali gemessen. Irgend eine unabhängige Titerstellung fehlt also.

Ferner, die quantitative Bestimmung des Permanganats führt Krauch mit Ferroammoniumsulfat aus (S. 160); dieses wird mit Chamäleon gemessen, das mit Eisen eingestellt ist. In einer Anmerkung wird aber statt dessen Oxalsäure empfohlen. Kurzum, es fehlt auch hier an jeder einheitlichen Grundlage. Ganz ähnlich steht es mit den jodometrischen Messungen. Thiosulfat wird mit Jod geprüft, Jod seinerseits mit Thiosulfat; die beiden Bestimmungen hängen also voneinander ab. Ebenso werden Silbernitrat und Chlornatrium abhängig voneinander bestimmt.

Nach der dritten Auflage erhält man folgenden »Stammbaum« für die Titerstellung, wenn man z. B. feststellen will, wie die Reinheit oder der Gehalt eines Kaliumpermanganats zu bestimmen ist:



In letzter Instanz führen also diese Bestimmungen auf Eisen und Kalkspath. Von dem letzteren kann man nie wissen, welchen Reinheitsgrad er besitzt; das erstere giebt, wenn man kohlenstoffhaltiges Eisen verwendet, ganz beträchtlich fehlerhafte Werte, wie demnächst nachgewiesen werden soll. Die gewichtsanalytische Einstellung der Normalsäuren ist prinzipiell zu verwerfen; die praktische Unbrauchbarkeit kennt jeder, der einmal gewichtsanalytisch bestimmte Salz- und Schwefelsäure durch ein Alkali verglichen hat.

Es wäre sehr zu wünschen, dass Krauch in der nächsten Auflage in dieser Beziehung mehr Einheitlichkeit und so wirkliche Normen zur Prüfung schafft.

Gestützt nun auf das Krauch'sche Buch, hat die Firma E. Merck in Darmstadt den Handel mit garantiert reinen Reagentien für die Analyse eingeführt, und andere Firmen sind ihr gefolgt. Ausserordentlich wertvoll ist es gewiss, solche Präparate zu erhalten, aber es ist zu bedenken, dass sie Menschenwerk sind und deshalb Irrtümern unterworfen sind. Kein derartiges Präparat dürfte deshalb

gebraucht werden, ohne nochmals geprüft zu sein, und keins dürfte verkauft werden, für das nicht eine genaue Prüfungsvorschrift beigegeben wird.

So wie die Sache liegt, wird namentlich bei solchen »angewandten« Chemikern, wie besonders bei den Mediziniern, die nicht imstande sind, die Reinheit der Präparate zu prüfen, sehr häufig mehr geschadet als genützt.

Welche Fehler bei garantiert reinen Reagentien vorkommen, dafür einige Beispiele:

1. Kaliumbromat. Das Präparat wurde, weil feucht erscheinend, unter dem eigenen Verschluss der liefernden Firma zurückgegeben, die alsdann beim Trocknen einen Gehalt von 99.213 % feststellte; die Vorschrift von Krauch verlangte 100 %.

2. Kaliumbijiodat. Dieses Salz wurde garantiert rein — *pro analysi* — bezogen. Gegenüber anderen wirklich reinen Salzen hatte es den Wirkungswert 97.81 % und bei erneuter Lieferung 98.03 %.

3. Magnesiumchlorid. Als garantiert rein — *pro analysi* — bezogen. Das Präparat war rhodanhaltig, und zwar so stark, dass es, auf Rhodanammonium berechnet, also auf das Salz mit kleinstem Äquivalent, ca. 5 % Rhodansalz enthielt.

Da die garantierten Reagentien zu wesentlich höheren Preisen verkauft werden, sollten derartige Vorkommnisse ausgeschlossen sein. Das Schlimmste aber ist, dass die in Betracht kommenden Firmen gar nicht zu wissen scheinen, welche Verantwortung sie mit übernommen haben, und dass die Garantie materiell wie moralisch vollständig wertlos ist. Weder im Falle 2 noch im Falle 3 haben die betreffenden Firmen einen Ersatz geleistet. Im Falle 2 hat die Firma nicht einmal eine Entschuldigung gebracht und im Falle 1 geschrieben:

»Hieraus einen Tadel bezüglich der Reinheit des Präparates zu begründen, dürfte wohl etwas zu weit gegangen sein, umsomehr als es doch bekanntlich Gebrauch ist, derartige Salze vor der Verwendung bei Wasserbadtemperatur zu trocknen.« Eine Entschuldigung fehlte gleichfalls.

Unter diesen Umständen muss vor der unbesehenen Verwendung garantierter Reagentien ganz entschieden gewarnt werden; ein Ankauf empfiehlt sich nur, wenn man in dem erhöhten Preise eine Prämie für die grössere Wahrscheinlichkeit der Reinheit sieht. In hohem Grade wünschenswert ist aber die Beigabe der oben erwähnten Prüfungsvorschrift und die Angabe der Fehlergrenzen bei Tittersubstanzen.

Die Temperatur.

Einfluss der Temperatur.

Welche Unterschiede ergeben sich, wenn eine Lösung bei anderer als der Normaltemperatur dargestellt wird? Wir haben dann die gelöste Substanz in grösserer oder kleinerer Konzentration, sobald die Lösung auf die Normaltemperatur kommt.¹⁾ Entsprechende Unterschiede treten natürlich auf, wenn eine Lösung bei der Normaltemperatur hergestellt und bei anderen Temperaturen gebraucht wird. Fragen wir nach der Grösse des Konzentrationsunterschiedes, so zeigt uns die Tabelle nach Thiesen, Scheel und Marek, dass von 15—25° das Volum des Wassers sich ändert von 1.000857—1.002911, also insgesamt um 2054 Einheiten auf die Million oder um 2‰. Noch grösser ist dieser Unterschied bei Salzlösungen. Wenig verschieden nur ist er nach A. Schultz²⁾ bei $\frac{1}{10}$ norm. Lösungen, er beträgt bei empirischer Chlornatriumlösung 2059, bei $\frac{1}{10}$ norm. Chamäleon 2135, bei $\frac{1}{10}$ norm. Silbernitrat 2165, also auch hier rund 2‰. Dagegen zeigt für das Temperaturintervall 15—25° die beigesetzte Volumzunahme für 1.000000 Einheiten:

$\frac{1}{1}$ normale Oxalsäure	2620	2.6 ‰;
$\frac{1}{1}$ normale Salzsäure	2423	2.4 ‰;
$\frac{1}{1}$ normales Natriumkarbonat . .	3035	3.0 ‰;
$\frac{1}{1}$ normale Schwefelsäure . . .	3050	3.0 ‰;
$\frac{1}{1}$ normale Salpetersäure . . .	3070	3.1 ‰;
$\frac{1}{1}$ normale Natronlauge	3155	3.2 ‰;
empirisches Normalchlornatrium .	2125	2.1 ‰.

Das sind Fehler, die weit ausserhalb der sonstigen Fehlergrenzen der Maassanalyse liegen und ernstere Aufmerksamkeit verdienen als bisher. Zwar ist schon von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden, dies aber bei dem Mangel einer Feststellung über die überhaupt zulässigen Fehlergrenzen wenig beachtet worden. Sehr richtig ist, wie Casamajor³⁾ betont, dass die Mehrzahl der Chemiker die Fehler, welche bei der Maassanalyse durch Abweichung von der Normaltemperatur entstehen, vernachlässigt — oder, wie man hinzufügen kann, nicht kennt — dass dagegen ein anderer Teil der Chemiker sie für zu bedeutend hält und sich deshalb der Gewichtsanalyse zuwendet.

¹⁾ Es ist im folgenden stets von der scheinbaren Ausdehnung die Rede.

²⁾ Zeitschrift f. anal. Chemie, **21**, 167, (1882).

³⁾ Zeitschrift f. anal. Chemie, **19**, 174, (1880); nach Proc. of the Amer. chem. soc., **1**, p. I, 118, p. II, 19.

Korrektionstabellen.

Casamajor hat nun unter der Annahme, dass die Unterschiede der Wärmeausdehnung bei den verschiedenen maassanalytischen Lösungen zu vernachlässigen seien, eine Korrektionstabelle entworfen, und zwar sowohl für die absolute Ausdehnung, als für die scheinbare in Glas. Die Unterschiede zwischen beiden Tabellen sind zu geringfügig, als dass sie in Betracht kämen; ausserdem hat für die Maassanalyse nur die scheinbare Ausdehnung Bedeutung. Ich gebe nachstehend die Zahlen für 15—25°, erstere Temperatur ist als Normaltemperatur genommen worden. Die Zahlen α bedeuten die scheinbare Ausdehnung, es müssen also die gefundenen Kubikcentimeter durch $1 + \alpha$ dividiert werden, um solche bei 15° zu erhalten.

t	α	t	α	t	α
15°	0.000000	19°	0.000652	23°	0.001462
16°	0.000147	20°	0.000841	24°	0.001686
17°	0.000305	21°	0.001039	25°	0.001919
18°	0.000473	22°	0.001249.		

Da, wie schon Fresenius in seinem Referate hervorhebt, die Division unbequem ist, unbequemer wie eine Multiplikation, so gebe ich unter α' die reciproken Werte von $1 + \alpha$. Es ist aber wohl ohne viel Worte klar, dass eine solche Tabelle nur sehr selten beim Arbeiten benutzt werden wird, und ich gebe deshalb in der nachstehenden Tabelle in $\frac{1}{100}$ ccm ausgedrückt die Korrektion für je 1 ccm, die dann durch eine im Kopfe auszuführende Überschlagsrechnung leicht die jeweilige Korrektion zu ermitteln gestattet:

t =	$\alpha' =$	Abzuziehende Korrektion für 1 ccm in 0.01 ccm	für 10 ccm	für 20 ccm
15°	1.000000			
16°	0.999853	0.015	0.2	0.3
17°	0.999695	0.031	0.3	0.6
18°	0.999527	0.047	0.5	0.9
19°	0.999348	0.065	0.7	1.3
20°	0.999160	0.084	0.8	1.7
21°	0.998962	0.100	1.0	2.0
22°	0.998753	0.125	1.3	2.5
23°	0.998540	0.146	1.5	2.9
24°	0.998317	0.168	1.7	3.4
25°	0.998085	0.191	1.9	3.8

Normaltemperatur.

Aber auch so verlangt die, wie wir sahen, notwendige Berücksichtigung der Temperatur noch die Feststellung der Temperatur jeder Flüssigkeit, die bei den maassanalytischen Arbeiten zur Messung kommt. Denn die Zimmertemperatur kann nicht als maassgebend angenommen werden. Sie unterscheidet sich von der der Flüssigkeit oft ganz beträchtlich wegen der langsamen Temperaturänderung der Flüssigkeiten. Diese Unbequemlichkeit der Temperaturmessung ist aber so gross, dass man sie immer wenn möglich vermeidet und sich bestreben muss, den Temperatureinfluss auf ein Minimum zu reduzieren. Die nächste Möglichkeit ist die, alle Lösungen bei der mittleren Zimmertemperatur, nicht aber bei einer extremen Temperatur darzustellen.

Leider ist diesen Bestrebungen ein Hindernis in der Festsetzung der Aichtemperatur auf 15° bereitet, also auf die niederste Temperatur, die im allgemeinen ein Arbeitsraum haben wird. Schon die Normaltemperatur 18° weicht um 3° ab, was einer Ausdehnung von 0.5‰ entspricht. Noch grösser werden die Differenzen natürlich im Sommer, wo die Temperatur häufig 20° und darüber ist.

Zweckmässig ist es deshalb, alle Lösungen bei 20° herzustellen; die Ausdehnung nach oben und unten beträgt dann rund 1‰ (bei empirischer $\frac{1}{10}$ Chlornatriumlösung z. B. 1.2 bzw. 0.9‰), eine Ungenauigkeit, die man im allgemeinen in den Kauf nehmen kann und muss.

Festzuhalten ist aber, dass die $\frac{1}{1}$ Normallösungen grossenteils etwas grössere Unsicherheit geben. Nach diesen Darlegungen erscheint es in hohem Grade wünschenswert, die Temperatur von 20° als die Normaltemperatur für die Maassanalyse festzuhalten und die Justierung bei 20° vorzunehmen. Schon die Feststellung von 17.5° wäre ein Vorteil, der Temperatur von 15° ist jedenfalls zu widerstreben, und dies umsomehr, als Gründe für die Feststellung der Temperatur 15° , soviel mir bekannt, gar nicht vorliegen. Als ein Grund gegen diese Temperatur kann aber noch die Unbequemlichkeit gelten, die das Justieren bei dieser Temperatur den Arbeitern verursacht. Hierüber ist mir von einem Thüringer Fabrikanten geklagt worden. Vermeiden lässt sich diese Schwierigkeit freilich, da unter Berücksichtigung der Korrektur die Grösse der Gefässe bei jeder Temperatur für 15° gemessen werden kann. Doch führt abgeleitete Justierung andere Schwierigkeiten mit sich.

Hervorheben möchte ich schliesslich die Vorzüge der Aichungstemperatur von 15° für einen besonderen Fall. Dann nämlich, wenn Temperaturkorrekturen bei irgendwie genaueren Messungen gemacht

werden sollen. Alle Korrekturen erfolgen dann im selben Sinne, weil unterhalb 15° kaum gearbeitet werden wird, und zwar vermindern sich alle in Büretten, Kolben und Pipetten abgemessenen Volumina um folgenden in ‰ ausgedrückten Betrag:

bei 16° um 0.1	bei 21° um 1.0
17° 0.3	22° 1.2
18° 0.5	23° 1.5
19° 0.7	24° 1.7
20° 0.8	25° 1.9.

Diese Korrekturen gelten für Wasser und $\frac{1}{10}$ norm. Lösungen und können leicht und ohne besondere Rechnung berücksichtigt werden. Für Normlösungen sind etwas höhere Korrekturen anzubringen. Für die Darstellung der Normlösungen ergibt sich aber der Vorteil, dass sie in Kolben, die bei 15° geaicht sind, bei jeder höheren Temperatur für 15° eingerichtet werden können. Vor dem Auffüllen zur Marke bestimmt man die Temperatur der Flüssigkeit, spült das Thermometer ab, füllt zur Marke auf und ergänzt noch den fehlenden Betrag der Ausdehnung bis zu der betreffenden Temperatur. Diese Korrekturen sind in der obigen Tabelle enthalten. So sind zu einer bei 20° herzustellenden $\frac{1}{10}$ norm. Lösung $1 \frac{0}{100}$, also zum Liter 1 *ccm* zuzugeben, damit die Lösung bei 15° richtig ist.

Über die
Titerstellung in der Jodometrie.



Einleitung.

Die Titerstellung der jodometrischen Lösungen gründet sich jetzt wohl allgemein auf die Erzeugung von Jod in angesäuerter Jodkaliumlösung. Volhard¹⁾ hat hierzu Permanganatlösungen verwendet. Von anderen Oxydationsmitteln gebraucht man die Bromate und Jodate von Kalium und Natrium, die Chromate des Kaliums, sowie das Kaliumbijdodat. Diese Körper habe ich auf ihre Brauchbarkeit verglichen. Ehe ich jedoch darüber spreche, will ich erst einiges über den Gebrauch der Stärke u. s. w. mitteilen.

Allgemeines.

Die Stärkelösung.

Zur genaueren Beobachtung der Endreaktion pflegt man bei Titrationen mit Jod der Flüssigkeit etwas Stärkelösung zuzusetzen. Neuerdings titrieren einige Forscher ohne diesen Zusatz, und ich kann ebenso, wie dies Meineke²⁾ bereits thut, aus eigener Erfahrung bestätigen, dass bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösungen die Erkennung des Endpunktes ebenso genau bleibt. Bei $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösungen erzielt man zweifellos mit Zusatz von Stärke eine grössere Genauigkeit. Immerhin erleichtert der Stärkezusatz die Erkennung der Endreaktion beträchtlich und ich wende diesen Zusatz stets an.

Für die Bereitung der Stärkelösung sind eine Anzahl von Vorschriften gegeben, die zum grossen Teile sich bemühen, die Stärkelösung haltbar zu machen. Nach meiner Erfahrung ist eine Sterilisierung³⁾ der Stärkelösungen eigentlich kaum nötig. Die Haupt-

¹⁾ Liebig's Annalen, 198, 333, (1879).

²⁾ Chemikerzeitung, 19, 5, (1897).

³⁾ Nach einer mündlichen Mitteilung des Herrn Professor Ostwald scheint Quecksilberjodid trotz seiner minimalen Löslichkeit ein ausreichend sterilisierender Zusatz zu sein.

ursache der Nichthaltbarkeit, das Rückgängigwerden der Lösungen nämlich, kann selbstverständlich durch einen sterilisierenden Zusatz nicht wirkungslos gemacht werden. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Vorschriften giebt Classen in Mohr's Lehrbuch der Titrimethoden. (7. Aufl., S. 303.)

Von den verschiedenen Vorschriften möchte ich hier zwei hervorheben, die von Zulkowsky und die im Mohr fehlende, aber im deutschen Arzneibuch aufgenommene, nämlich die auf der Verwendung von Jodzink beruhende Methode.

Zulkowsky's Lösung empfiehlt Classen besonders. Die Lösung ist als solche nicht käuflich; die Firma Dr. Schuchart in Görlitz liefert nur eine unter Alkohol befindliche teigige Masse, die erst in heissem Wasser gelöst werden muss. Das Präparat steht in seiner Wirkung anderen guten Stärken nicht nach; wegen der Beschaffenheit des Handelspräparates ist es aber schwer möglich, Lösungen von bekanntem Gehalt herzustellen. Ausserdem hat es einen hohen Preis und keine Vorzüge irgendwelcher Art. Zweifellos war die Vorschrift von Zulkowsky seiner Zeit eine wesentliche Verbesserung; jetzt ist sie überholt.

Die Jodzinkstärkelösung hat den Vorzug gleichbleibender Zusammensetzung, ist in guter Qualität käuflich und giebt völlig befriedigende Ergebnisse. Ihr Preis¹⁾ aber ist höher, als es für die meisten Chemiker wünschenswert ist.

In der Wirksamkeit steht für maassanalytische Versuche den beiden eben erwähnten Lösungen vollständig gleich eine aus Ozonstärke bereitete Lösung. Nach einem Verfahren von Siemens & Halske stellt die Stärkefabrik von Carl Conrad in Kyritz aus gewöhnlicher Stärke durch Behandeln mit Ozon und Chlor zwei Präparate dar, die zu kaum höherem Preise als gewöhnliche Stärke im Handel vorkommen.²⁾ Sie tragen die Bezeichnungen: »Raffinierte Ozonstärke« und »Lösliche Ozonstärke«. Beide sind, nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Professor Ambronn hier, mikroskopisch von gewöhnlicher Stärke durchaus nicht zu unterscheiden. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Löslichkeit in Wasser. Raffinierte Stärke soll nach den Angaben des Fabrikanten beim Kochen verkleistern, die lösliche sich wasserklar lösen. Nach meinen Erfahrungen lassen sich aber auch 2—3 % ige wasserklare Lösungen von raffinierter Stärke herstellen. Ich habe durchweg 2 % ige Lösungen verwendet und diese so bereitet, dass ich die Stärke mit

¹⁾ Das Kilogramm kostet *ℳ* 1.60.

²⁾ 100 *kg* lösliche Stärke kosten 26 *ℳ*, ein 5 *kg* - Packet einschliesslich Porto *ℳ* 1.80.

wenig kaltem Wasser verrieb und dann in die nötige Menge siedenden Wassers unter Umrühren eingoss. So erfolgt die Lösung sofort. Zweckmässig kühlt man dann rasch ab, um die hydrolytische Spaltung der Stärke möglichst gering zu halten. Ich habe derartige Lösungen bis zu vier Wochen, teilweise bei grosser Sommerhitze, in offenen, aber enghalsigen Gefässen stehen lassen, ohne dass ein Verderben eintrat. Allerdings trübt sich die Lösung mit der Zeit, und es erfolgt auch ein kleiner Absatz, ohne dass die Gebrauchsfähigkeit aber irgendwie leidet.

Über das Verhalten der Stärkelösung bei der Titration ist soviel wie nichts bekannt. Wohl existiert eine grössere Arbeit von Meineke¹⁾ über die Genauigkeit der Reaktion zwischen Jod und Stärkelösung, die aber für die maassanalytischen Versuche kaum in Betracht kommt. Für mich handelte es sich besonders darum, festzustellen, ob die verschiedenen Arten der Stärkelösung innerhalb der Versuchsfehler gleichwertig sind, und ob die Menge der Stärkelösung irgendwelchen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse hat. Es war sehr wohl denkbar, dass eine grössere Stärkemenge einen Überschuss von Thiosulfat beanspruche, um alles Jod abzugeben. Bei Versuchen, wo stets dieselben Mengen Bichromat, Jodkalium und Salzsäure verwendet wurden, sind verbraucht worden:

1. bei Anwendung von raffinierter Stärke:

25.32 25.33 25.36 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.34 *ccm*;

2. bei Verwendung von Jodzinkstärke Merck:

25.37 25.35 25.36 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.36 *ccm*;

3. bei Verwendung löslicher Stärke nach Zulkowsky von Schuchart:

25.38 25.36 25.34 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.36 *ccm*;

4. bei Verwendung löslicher Ozonstärke:

25.36 25.34 25.33 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.34 *ccm*.

Es lässt sich also mit Sicherheit kein Unterschied in der Brauchbarkeit der verschiedenen Lösungen feststellen. Bei allen diesen Versuchen wurden je 2 *ccm* Stärkelösung verwendet, und zwar die raffinierte und die lösliche Stärke in 2%iger Lösung; der Gehalt der Zulkowsky'schen Lösung ist nicht genau anzugeben, die Jodzinkstärkelösung ist bekanntlich 0.4%ig.

Um festzustellen, ob die Menge der Stärkelösung einen Einfluss ausübt, habe ich noch in gleicher Weise einige Proben unter Zusatz von je 25 *ccm* 2%iger raffinierter Stärkelösung titriert und dabei verbraucht: 25.35 und 25.35 *ccm* Thiosulfat, während nach obiger Reihe 1. 25.34 *ccm* verbraucht wurden.

¹⁾ Ch. Z., 18, 157, vergl. auch Lonnes, Zeitschrift f. anal. Chemie, 33, 409, (1896).

Einfluss der Zeit auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Oxydationsmitteln.

Für die Beurteilung der Ergebnisse ist es noch wichtig, den Einfluss der Zeit zu kennen. Es blieb festzustellen, ob die Reaktion zwischen der Chromsäure z. B. und dem Jodwasserstoff sich momentan vollzieht oder ob das Gemisch längere Zeit stehen muss. In letzterem Falle blieb festzustellen, ob Jodwasserstoff durch Einwirkung des Luftsauerstoffs oxydiert werden würde. Ich mischte je 25 *ccm* $\frac{1}{20}$ Bichromatlösung, 20 *ccm* $\frac{2}{10}$ Jodkaliumlösung und 20 *ccm* Salzsäure 1 : 4. Wurde die Mischung sofort titriert, so wurden verbraucht:

25.34 25.38 25.38 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.37 *ccm*
und bei einer zweiten Versuchsreihe:

25.36 25.37 25.36 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.36 *ccm*;
nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen wurden verbraucht:

25.39 25.39 25.36 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.38 *ccm*;
nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen:

25.38 25.37 25.34 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.36 *ccm*.

Es macht sich also hier kein Einfluss der Zeit bemerkbar.

Nach 2 stündigem Stehen wurde aber gefunden:

25.37 25.29 25.22 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.29 *ccm*,
mithin wurde weniger Jod gefunden, was sich in einfacher Weise dadurch erklärt, dass sich Jod verflüchtigt, trotzdem die Flaschen mit Glasstopfen verschlossen waren. Durch weitere Versuche wurde denn auch festgestellt, dass aus Flaschen mit Jodlösung thatsächlich Jod entweicht, wenn die Stopfen nicht trocken in den Hals eingesetzt werden. Waren die Stopfen trocken eingesetzt, so wurden nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen verbraucht:

25.38 25.37 25.44 *ccm* Thiosulfat, Mittel: 25.40 *ccm*.

Es scheint ein längeres Stehen der Proben vor dem Titrieren also nicht ratsam, wenngleich der Einfluss nicht sehr beträchtlich ist, solange, wie es hier geschah, im zerstreuten Lichte eines trüben Tages gearbeitet wurde. Unmittelbares Sonnenlicht muss unter allen Umständen vermieden werden.

Einfluss des Luftgehaltes.

Es war noch weiterhin zu prüfen, inwieweit der Luftgehalt des Wassers oder der Lösungen auf die saure Jodkaliumlösung einwirkt. Es wurden deshalb 3 Flaschen beschickt mit je 25 *ccm* Wasser, 20 *ccm* $\frac{2}{10}$ Jodkaliumlösung und 20 *ccm* Salzsäure 1 : 4. Dann wurden nach 2—3 Minuten 2—3 *ccm* Stärkelösung hinzugefügt und tüchtig, aber kurz umgeschüttelt. Alles blieb farblos. Nach weiteren 2—3 Minuten trat eine ganz leichte Bläuung auf. Ein Zusatz von

je 0.1 *ccm* $\frac{1}{200}$ Thiosulfatlösung beseitigte die Färbung, die nach Verlauf von 25 Minuten wieder erschien. Da 0.1 *ccm* $\frac{1}{200}$ Thiosulfatlösung 0.01 *ccm* $\frac{1}{20}$ Thiosulfatlösung entsprechen, kommt bei den gewählten Verhältnissen der Luftgehalt der Flüssigkeiten nicht in Betracht. Bei sehr verdünnten Lösungen ist Vorsicht geboten, und man wird diese zweckmässiger durch Verdünnen aus konzentrierten Lösungen darstellen. Nebenbei lassen diese Versuche erkennen, dass beim Arbeiten mit sehr verdünnten Thiosulfatlösungen überhaupt der Luftgehalt nicht vernachlässigt werden kann.

Wenn nun auch bei den oben beschriebenen Versuchen der Einfluss der Luft nicht in Betracht kommt, so könnte er doch bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat auftreten. Denn wie aus den Versuchen von Ostwald¹⁾ hervorgeht, hat die Chromsäure einen ausserordentlich beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Es ist deshalb von vornherein nicht ausgeschlossen, dass sie einen beschleunigenden Einfluss auch auf die Reaktion zwischen dem im Wasser gelösten Sauerstoff und dem Jodwasserstoff ausübt. Hierdurch würden aber die Mengen des ausgeschiedenen Jods ganz erheblich vermehrt werden können, denn in den vorhandenen 100 *ccm* Flüssigkeit sind bei 15° und vollständiger Sättigung mit Luft 1.3 *ccm* $\frac{1}{20}$ n. Sauerstoff zur Verfügung, also 5% des überhaupt in Reaktion tretenden. Es ist ohne weiteres klar, dass dieser Sauerstoff nicht sämtlich in Reaktion tritt. Ich komme später auf diesen Punkt zurück und erwähne hier nur, dass tatsächlich ein beschleunigender Einfluss durch das Kaliumbichromat auf die Reaktion Luft-Jodwasserstoff merkbar wird.

Dass ich trotzdem das Kaliumbichromat als Vergleichssubstanz benutzte, beruht auf der erst nachträglichen Erkenntnis dieser Beschleunigung. Praktisch ist die Brauchbarkeit des stets gleichmässig in Anwendung gekommenen Bichromats als Vergleichssubstanz durch die nachstehenden Versuchsreihen genügend erwiesen.

Von vornherein möchte ich aber betonen, dass die Abweichungen, wie sie im folgenden für viele Substanzen gefunden sind, Abweichungen vom Werte der Vergleichssubstanz, nicht vom Normalwerte, vorstellen, also einer Korrektur bedürfen, die dem Unterschied dieser beiden Werte entspricht.

Versuchsanordnung.

Bezüglich der Ausführung der jodometrischen Bestimmungen möchte ich noch die Notwendigkeit betonen, unter allen Umständen, wenn freies Jod titriert wird, in Flaschen zu arbeiten. Es mag

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 2, S. 137, (1888).

dies vielleicht übertrieben erscheinen. Die Münchener Anleitung lässt die Titerstellung mit Kaliumbichromat im Becherglase vornehmen und schreibt sogar beim Einbringen der Chromatlösung tüchtiges Umschütteln vor. Ich gebe folgende Zahlen:

Chromat, in Flaschen titriert, verbrauchte:

25.66 25.67 25.68, Mittel: 25.67 *ccm* Thiosulfat, wobei der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.01 *ccm* ist; dieselbe Lösung mit demselben Thiosulfat im Becherglase titriert, wobei nicht einmal umgeschüttelt wurde, verbrauchte:

25.59 25.45 25.53, Mittel: 25.52 *ccm* Thiosulfat.

Bei dieser Bestimmungsreihe ist der Fehler der einzelnen Bestimmung 0.07 *ccm*.

Nicht nur also geht bei der Bestimmung im Becherglase Jod verloren, die Zahlen untereinander weichen auch in durchaus unzulässiger Weise ab.

Das Verhältnis zwischen Jod und Jodkalium nach den beiden Verfahren ist, wie ausdrücklich bemerkt sei, ungefähr gleich. Die Münchener Anleitung arbeitet aber in grösserer Verdünnung; es war deshalb möglich, dass bei grösserem Jodkaliumzusatz auch im Becherglase bessere Resultate gewonnen wurden. Ich setzte daher die doppelte Menge Jodkalium zu und verbrauchte bei Versuchen in der Flasche und im Becherglase gleiche Mengen. Es ist also dann der Dampfdruck des Jods genügend herabgesetzt.

Die Oxydationsmittel.

Kaliumbichromat.

Für die weiteren Versuche kam es darauf an, irgend eine Substanz auszuwählen, um damit den Titer der Thiosulfatlösung innerhalb bekannter Fehlergrenzen stets von neuem einstellen zu können. Ich habe, weil mit dem Salz seit Jahren vertraut, hierzu das Kaliumbichromat¹⁾ gewählt und zunächst festgestellt, welche Gleichmässigkeit mit verschiedenen Proben aus einem und demselben in grösserer Menge dargestellten Präparat zu erzielen war. Ich habe nun an demselben Tage -- 16. Februar -- folgende Versuchsreihen ausgeführt:

1. Lösung am 21. Januar bereitet. 0.9829 g $K_2Cr_2O_7$ gelöst bei 15° zu 1000 *ccm*; davon titriert je 49.88 *ccm*; verbraucht:

19.95 19.96 19.93 19.96, Mittel: 19.95 *ccm* Thiosulfat;
 $f = 0.7\text{‰}$, $F = 0.35\text{‰}$.

¹⁾ Dieses Salz ist zuerst von Zulkowsky, Journal f. prakt. Chemie, 103, 362, zur Titerstellung empfohlen. Vergl. S. 70.

Hieraus berechnet:

$$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 20.00 \text{ l.}$$

2. Lösung bereitet am 6. Februar, aufgefüllt am 14. Februar.
2.4573 g $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ abgewogen; gelöst bei 17.5° zu 1000 ccm;
Titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.95 24.92 24.98 24.91 24.93, Mittel: 24.94 ccm Thiosulfat;
 $f = 1\text{‰}$, $F = 0.5\text{‰}$.

Hieraus:

$$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 20.03 \text{ l.}$$

3. Lösung frisch bereitet; abgewogen 2.4573 g, bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.90 24.94 24.91 24.92 24.95, Mittel: 24.92 ccm Thiosulfat;
 $f = 0.8\text{‰}$, $F = 0.4\text{‰}$.

Hieraus:

$$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 20.01 \text{ l.}$$

4. Frisch bereitete Lösung, 2.4571 g, $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.96 24.99 24.99 24.98 24.98, Mittel: 24.98 ccm Thiosulfat;
 $f = 0.5\text{‰}$, $F = 0.01\text{‰}$.

Hieraus:

$$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 20.06 \text{ l.}$$

5. Frisch bereitete Lösung, 2.4576 g $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.99 24.96 24.97 24.98 24.99, Mittel: 24.98 ccm Thiosulfat;
 $f = 0.5\text{‰}$, $F = 0.2\text{‰}$.

Hieraus:

$$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 20.06 \text{ l.}$$

6. Frisch bereitete Lösung, 2.4579 g $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ abgewogen und bei 17.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.96 24.99 24.97, Mittel: 24.97 ccm Thiosulfat;
 $f = 0.6\text{‰}$, $F = 0.4\text{‰}$.

Hieraus:

$$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 20.05 \text{ l.}$$

Es ergibt sich also aus 1. 20.00 l

2. 20.03 l

3. 20.01 l

4. 20.06 l

5. 20.06 l

6. 20.05 l

im Mittel: 20.04 l

und als Fehler der einzelnen Reihen:

$$f = 1.3\text{‰}, F = 0.6\text{‰}.$$

Die erzielte Genauigkeit beträgt also für die einzelne Versuchsreihe nur 1.3 ‰, ist also ganz merklich geringer geworden durch den Einfluss der Substanz. Diese Versuchsreihe lässt unmittelbar die Genauigkeit beurteilen, die einschliesslich aller Fehlermöglichkeiten, insbesondere auch der der Substanz, erreichbar ist.

Ich will hier erwähnen, dass das verwendete Kaliumbichromat dreimal umkrystallisiert, bei 100° getrocknet, dann gepulvert, nochmals getrocknet und in eine zuvor erwärmte Glasflasche eingefüllt worden war. Es wird wohl kaum möglich sein, eine wesentlich höhere Genauigkeit zu erreichen. — Weshalb das Salz nicht bei höherer Temperatur als 100° getrocknet wurde, werde ich später besprechen.

Ich lasse nun die Vergleichung verschiedener Bichromate folgen. Bei allen Versuchsreihen wurde derselbe Maasskolben verwendet und dieselbe Pipette. Die abgewogenen Substanzmengen und die Temperaturen unterschieden sich in kaum merklicher Weise.

1. Das oben besprochene Präparat; abgewogen 2.4577 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:
24.76 24.74 24.75 24.78 24.78, Mittel: 24.76 ccm, reduziert auf $\frac{1}{20}$
normal: 24.73 ccm, $F = 0.3 \text{ ‰}$.

2. Firma A., *pro analysi*; abgewogen 2.4571 g; bei 14.8° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:
24.76 24.71 24.73 24.77 24.74, Mittel: 24.74 ccm, reduziert auf $\frac{1}{20}$
normal: 24.71 ccm, $F = 0.4 \text{ ‰}$.

3. Firma A., Pharm. Germ.; abgewogen 2.4586 g; bei 14.5° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:
24.75 24.73 24.74 24.74 24.74, Mittel: 24.74 ccm, reduziert auf $\frac{1}{20}$
normal: 24.72 ccm, $F = 0.0 \text{ ‰}$.

4. Firma A., »*fusum*«; abgewogen 2.4585 g; bei 13° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:
24.63 24.64 24.64 24.66, Mittel: 24.64 ccm;
reduziert: 24.62 ccm, $F = 0.2 \text{ ‰}$.

An einem anderen Tage mit einem anderen Thiosulfat wurden folgende Reihen ausgeführt:

1. Das zur ersten Versuchsreihe benutzte Bichromat; abgewogen 2.4577 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:
24.84 24.87 24.85 24.84 24.82, Mittel: 24.84 ccm;
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.1 \text{ ‰}$.

2. Produkt von Herrn Dr. Paul; abgewogen 2.4574 g; bei 16.8° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:
24.83 24.83 24.85 24.84 24.84, Mittel: 24.84 ccm;
reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.0 \text{ ‰}$.

3. Präparat der Firma A., ¹⁾ »*fusum*«; abgewogen 2.4575 g; bei 15.9° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.79 24.72 24.75 24.77 24.75, Mittel: 24.76 ccm;

reduziert: 24.74 ccm, $F = 0.5\text{‰}$.

4. Dasselbe Präparat, von mir umkrystallisiert; abgewogen 2.4573 g; bei 16° zu 1000 ccm gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.81 24.85 24.85 24.85 24.82, Mittel: 24.84 ccm;

reduziert: 24.81 ccm, $F = 0.4\text{‰}$.

Schliesslich verglich ich noch mein mehrfach umkrystallisiertes Produkt mit dem eines Praktikanten und fand:

1. Abgewogen 2.4571 g; bei 15° gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.71 24.69 24.70 24.71 24.70, Mittel: 24.70 ccm;

$F = 0.2\text{‰}$.

2. Abgewogen 2.4577; bei 15° gelöst; titriert je 24.907 ccm; verbraucht:

24.71 24.73 24.76 24.71 24.76, Mittel: 24.73 ccm;

$F = 0.5\text{‰}$.

Die Resultate stellen sich noch besser als früher, der Fehler zwischen den einzelnen Präparaten derselben Reihe liegt unter 1‰, wenn man vom geschmolzenen Präparat absieht.

Um zu erkennen, ob die Reinigung der käuflichen Sorten leicht vor sich geht, wurde folgendes versucht:

Nach Krauch, S. 157, enthalten die gewöhnlichen Sorten des käuflichen Bichromates oft erhebliche Mengen Schwefelsäure; sie sind nach ihm 98—99%ig und kommen mit einem garantierten CrO_3 -Gehalt von 68% in den Handel. Reines Bichromat enthält 67.995% CrO_3 ; ²⁾ ein garantierter Gehalt von 68% Chromsäure in einem Präparat, das nur 98—99% Bichromat enthält, kann aber offenbar nur bei garantiert reinen Reagentien vorkommen. Nach meinen Erfahrungen ist auch das »käufliche« Bichromat viel besser als sein Ruf. Ein von unserem ständigen Lieferanten bezogenes Präparat, das nebenbei bemerkt etwa nur die Hälfte des reinen Präparates kostet, zeigte nur einen Unterschied von 2‰. Es verbrauchten nämlich 25 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — Ph. G. Merck — in $\frac{1}{20}$ norm. Lösung:

25.25 25.24 25.26, Mittel: 25.25 ccm Thiosulfatlösung, und das käufliche in ganz gleich bereiteter Lösung:

25.22 25.21 25.21, Mittel: 25.21 ccm Thiosulfatlösung.

¹⁾ Das Präparat löste sich nicht klar im Wasser.

²⁾ $K = 39.14$; $\text{Cr} = 52.15$ (Wert von Meineke); $\text{O} = 16$.

Ich habe dann von einer anderen Firma, bei der ich mit grosser Wahrscheinlichkeit das schlechteste Handelspräparat erwarten konnte,¹⁾ solches bezogen, und die Prüfung ergab:

25.12 25.13 25.11, Mittel: 25.12 *ccm* statt 25.29 für möglichst reines Salz, also einen Unterschied von nur 7 ‰.

Dass übrigens selbst die unreinsten Handelspräparate ohne alle Mühe durch einmaliges Umkrystallisieren in völlig brauchbaren Zustand übergeführt werden können, zeigt folgender Versuch:

150 *g* reines Bichromat wurden mit 8 *g* Kaliumsulfat gemischt, sodass ein Bichromat mit 5 % Kaliumsulfat vorlag. Nach einmaligem Umkrystallisieren brauchte das Salz:

25.29 25.30 25.28, Mittel: 25.29 *ccm*, während eine gleichzeitig untersuchte, in ganz gleicher Weise hergestellte reine Bichromatlösung genau den gleichen Wert ergab.

Kaliumchromat.

Dieses Salz ist von Crismer²⁾ als Tittersubstanz vorgeschlagen. Die hiergegen gemachten Einwendungen von Zulkowsky, dass nämlich die Reaktion zu langsam verlaufe, sind bereits von Meineke³⁾ zurückgewiesen. Es ist nur nötig, Jodkalium und Säure in genügendem Überschusse zuzusetzen. Das Kaliummonochromat hat vor dem Bichromat den Vorzug eines höheren Äquivalentgewichtes und den, sehr leicht löslich zu sein. Ein Bedürfnis, ein noch grösseres Äquivalentgewicht zu verwenden, liegt aber nicht vor, und die Löslichkeitsverhältnisse des Bichromats verursachen zwar eine kleine Unbequemlichkeit bei Herstellung der Lösungen; aber gerade in ihnen liegen die Vorzüge des Bichromats begründet. Denn während dieses Salz durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser sich ohne bedeutenden Verlust einer für den Gebrauch sicher stellenden Reinigung unterziehen lässt, ist das Monochromat kaum in dieser Weise umkrystallisierbar. Abgesehen davon, dass eine sehr wesentliche Verunreinigung, das Kaliumsulfat, durch Umkrystallisieren überhaupt nicht entfernt werden kann, weil es mit dem Chromate ein isomorphes Gemisch bildet, lösen bei Siedetemperatur sich 81.8 Teile, bei 10° 62.1 Teile; es fallen also aus der vollständig gesättigten Lösung noch nicht 25 % beim Abkühlen wieder aus.

¹⁾ Diese Erwartung erwies sich als richtig, das Präparat enthielt eine Anzahl Fassnägel beigemischt.

²⁾ Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 17, 642, (1884).

³⁾ Lieb. Ann., 261, S. 346, (1890).

Ich habe zunächst folgende Chromate untersucht (sie wurden sämtlich mit der gleichen Thiosulfatlösung gemessen, von der $\frac{1}{20}$ Kaliumbichromat 24.91 *ccm* verbrauchte):

1. Firma A., *pro analysi*:

24.78 24.83 24.80, Mittel: 24.80 *ccm*, und
24.80 24.78 24.81, Mittel: 24.80 »

2. Firma A., *pro analysi*, gepulvert und bei 100° getrocknet; die Gewichtsabnahme betrug bei rund 18 *g* nur 5 *mg*:

24.81 24.85 24.80, Mittel: 24.82 *ccm*.

3. Salz von Firma B.:

24.69 24.67 24.66, Mittel: 24.67 *ccm*.

4. Salz von Firma B., aus wässriger Lösung durch das gleiche Volumen Alkohol gefällt:

24.80 24.81 24.80, Mittel: 24.80 *ccm*.

Was zeigen also die gesamten Präparate mit Ausnahme des käuflichen Präparates der Firma B.? Innerhalb der Grenze von 1‰ Übereinstimmung. Gegenüber dem Kaliumbichromat besaßen sie aber nur einen Wirkungswert von 99.56 %.

Kaliumbijodat.

Das Kaliumbijodat ist zuerst von Than in seiner Abhandlung über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen empfohlen worden.¹⁾ Nach ihm soll das Kaliumbijodat als Urmaass zur Prüfung des Kaliumbichromats, Jods, unterschwefligsauren Natriums und Kaliumpermanganats dienen. Er stellte fest, dass die Lösung sich Jahre lang unverändert hielt, und stellte es nach Millon's Verfahren dar. Nach zweimaligem Umkrystallisieren sei es rein und frei von KCl, bei dessen Anwesenheit es sich gelb färbt. Ich möchte hierzu bemerken, dass nach Millon's Verfahren überhaupt kein KCl dem Salze beigemischt sein kann. Than hat bereits untersucht, ob die ausgeschiedene Jodmenge beeinflusst wird durch die Verdünnung und durch die Menge der Salzsäure. Er findet, dass etwas weniger Jod ausgeschieden wird, wenn nicht viel Salzsäure vorhanden ist und stärker verdünnt wird. Konstant wird die Jodmenge bei überschüssiger Salzsäure. Dagegen soll bei Gegenwart von Schwefelsäure die Verdünnung ohne Einfluss sein. Der Unterschied in dem Verhalten der beiden Säuren rührt aber lediglich daher, dass Than bei Schwefelsäure von vorn herein mit sehr viel grösseren Säurekonzentrationen arbeitet als bei der Salzsäure. Beim Vergleiche des

¹⁾ Mathemat. und naturwissenschaftl. Berichte aus Ungarn, 7, 295, (1877).

Kaliumbijodats mit reinstem Jod findet er 0.18 % mehr Jod aus dem Kaliumbijodat als berechnet.

Neuerdings hat Meineke¹⁾ eine ausführliche Arbeit über das Kaliumbijodat veröffentlicht und auch hier festgestellt, dass sowohl bei dem Vergleich mit reinem Jod als auch mit Kaliumbichromat sehr zufriedenstellende Werte erhalten werden. Meineke empfiehlt das Kaliumbijodat nicht nur zur Titerstellung des Thiosulfats, sondern auch zur alkalimetrischen Titerstellung, ferner indirekt zur Titerstellung des Permanganats und der Silberlösung.

Er hebt auch hervor, dass das von Merck bezogene Präparat ausserordentlich rein und gleichmässig sei. In zwei im Januar 1891 und November 1893 bezogenen Präparaten fand er 100.010 und 100.003 % Bijodat. Mit Bezug darauf sagt er: »Die Gleichmässigkeit dieser analytischen Daten spricht für die behauptete, ausnehmend grosse Reinheit des jederzeit käuflichen Präparats, welche den im Dienste des praktischen Lebens stehenden Chemiker der grosse Sorgfalt erfordernden, eigenen Darstellung der Verbindung überhebt.«

Ich habe zunächst einige Handelspräparate untersucht und dabei sehr eigenartige Erfahrungen gemacht. Ein Präparat von Firma C. gebrauchte in $\frac{1}{20}$ Normallösung

26.15 26.17 26.17, Mittel: 26.16 *ccm* Thiosulfat, während eine Kaliumbichromatlösung, die unter ganz gleichen Verhältnissen dargestellt war,

25.42 25.44, Mittel: 25.43 *ccm* Thiosulfat gebrauchte. Ein später bezogenes Präparat gebrauchte

26.22 26.21 26.22, Mittel: 26.22 *ccm* Thiosulfat, während das gleichzeitig untersuchte Kaliumbichromat

25.37 25.38 25.39, Mittel: 25.38 *ccm* Thiosulfat, verbrauchte. Das Bijodat hatte also einen 3 % zu hohen Wirkungswert. Berechnet man unter der Annahme, dass das Bichromat den richtigen Titer der Thiosulfatlösung angiebt, das Äquivalent des sogenannten Bijodats, so erhält man Zahlen, die ungefähr der Formel des Bijodats weniger $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entsprechen. Ungefähr aber entsprechen auch die gefundenen Werte den Zahlen, die bei Verwendung von Trijodat erhalten werden müssten. Voraussichtlich besteht das Salz der Firma C. grösstenteils aus Trijodat; sein Aussehen — grössere, rundliche Krystalle — unterscheidet es auch schon auf den ersten Blick scharf von allen Bijodaten, die ich gesehen habe.

¹⁾ Chemikerzeitung 19, S. 2, (1896).

Bijodat von Firma A. — garantiert rein, *pro analysi* — und Salz der Firma D. gaben ebenfalls ganz falsche Werte, hier aber nach der entgegengesetzten Seite. Ich führe folgende Zahlen an:

Kaliumbichromat:

25.42 25.44, Mittel: 25.43 *ccm* Thiosulfat;

Bijodat der Firma A.:

24.80 24.80 24.80, Mittel: 24.80 *ccm* Thiosulfat;

Ferner neu bezogenes Präparat der Firma A.:

24.90 24.96 24.96, Mittel: 24.94 *ccm* Thiosulfat;

während Kaliumbichromat beanspruchte:

25.52 25.47 25.51, Mittel: 25.50 *ccm* Thiosulfat.

Für beide Präparate ergibt die Rechnung ein Molekulargewicht von 395.5 und 398.5. Das entspricht etwa der Formel $\text{KHJ}_2\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H O}$.

Das Bijodat der Firma D. ergab bei verschiedenen Sendungen ungefähr gleiche Werte; es wurden beispielsweise gefunden:

25.22 25.24, Mittel: 25.23;

während Bichromat gebrauchte:

25.55 25.58 25.57, Mittel: 25.57.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 395, also etwa 1.25 % zu hoch. Eine andere Versuchsreihe mit anderem Salze ergab den gleichen Wert.

Unter diesen Umständen schien es gerechtfertigt, festzustellen, ob das Kaliumbijodat etwa unter besonderen Bedingungen mit einem halben Mol. Wasser krystallisieren könne. Die Versuche sind aber fruchtlos geblieben; wie man sie auch abändert, man erhält stets wasserfreies Salz. Es liegt also bei dem Präparat lediglich eine Verunreinigung durch Kaliumjodat vor.

Da es mir durch einmaliges Umkrystallisieren zwar gelang, ein etwas besseres, aber doch bei weitem nicht reines Präparat herzustellen, und da das Umkrystallisieren des Kaliumbijodats recht verlustreich ist, habe ich, um reines Salz zu erhalten, folgende Wege eingeschlagen: einmal habe ich das Salz aus Kaliumjodat und Jodsäure bereitet, und zwar zu zwei Präparaten beide Male Merck'sche Jodsäure, das eine Mal Jodat von Kahlbaum, das andere Mal solches von Merck verwendet. Jodsäure war beide Male in geringem Überschuss. Die so erhaltenen Präparate gebrauchten in $\frac{1}{20}$ Lösung:

Salz 1. 24.82 24.86 24.84, Mittel: 24.84 *ccm* Thiosulfat;

und bei einer neu bereiteten Lösung:

24.84 24.85, Mittel: 24.84 *ccm* Thiosulfat.

Salz 2. gebrauchte:

24.83 24.83, Mittel: 24.83 *ccm* Thiosulfat;

und bei einem neuen Versuche:

24.84 24.85 24.83, Mittel: 24.84 *ccm* Thiosulfat.

$\frac{1}{20}$ Bichromatlösung gebrauchte:

24.90 24.90 24.93, Mittel: 24.91 *ccm* Thiosulfat.

Das Bijodat hat also immerhin noch einen um beinahe 3‰ zu geringen Wirkungswert gegenüber dem Kaliumbichromat.

Um aus unbrauchbaren käuflichen Präparaten mit möglichst geringen Verlusten ein reines Salz darzustellen, habe ich auch folgendes Verfahren versucht: 126 g käufliches Salz wurden fein gepulvert, mit 100 g Wasser zwei Stunden lang geschüttelt, dann mehrere Male rasch mit kaltem Wasser durch Übergiessen ausgewaschen und dann das Salz noch einmal der gleichen Behandlung unterzogen. Es wurden so 95 g Bijodat erhalten, die in $\frac{1}{20}$ Lösung gebrauchten:

24.85 24.83 24.85, Mittel: 24.84 *ccm* Thiosulfat,

während die Kaliumbichromatlösung 24.91 *ccm* gebrauchte. Mithin auch hier ein Unterschied von fast 3‰.

Ich habe das Salz deshalb noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert und dann verbraucht:

24.84 24.81 24.84, Mittel: 24.83 *ccm* Thiosulfat,

während $\frac{1}{20}$ Kaliumbichromatlösung 24.90 *ccm* verbrauchte. Mithin ein Wirkungswert von 99.68 %.

Das Salz hat sich also durch Umkrystallisieren nicht weiter geändert.

Einige Worte über das Verhalten des Bijodats in der Wärme möchten noch am Platze sein, da Meineke a. a. O. das Trocknen des Bijodats bei 100—120° empfohlen hat und Classen, Titrier-methode, S. 112, diese Empfehlung in weitere Kreise getragen hat. Ich habe Kaliumbijodat verschiedenster Herkunft bei 90° nur zu trocknen versucht, glaube aber nach meinen Erfahrungen davor warnen zu müssen, das Salz selbst dieser Temperatur anders als nur kurze Zeit auszusetzen. Denn es zersetzt sich bei dieser Temperatur nicht unbeträchtlich, wenn auch in durchaus ungleicher Weise. Ein Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum genügt jedenfalls vollkommen, sodass ein darauf folgendes Erhitzen von 1—2 Stunden keinen weiteren Gewichtsverlust ergibt.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, dass man sich auf käufliches Bijodat durchaus nicht verlassen darf, dass aber seine Darstellung aus Jodsäure und Jodat nicht besondere Sorgfalt erfordert. Bei der grossen Löslichkeit der Jodsäure und der ziemlich geringen des Bijodats genügt ein einmaliges Umkrystallisieren, um reines Salz zu erhalten. Bedingung ist ein nicht zu grosser Überschuss von Jod-säure; Kaliumjodat darf nicht überschüssig sein.

Jodate.

Die Jodate — in Betracht kommen einzig und allein Kaliumjodat und Natriumjodat — sind meines Wissens nicht direkt als Titer-substanz vorgeschlagen worden. Nur findet sich bemerkt gegenüber der Empfehlung des Kaliumbijodats, dass es besser sei, das Kaliumjodat statt des erst daraus darzustellenden Bijodats anzuwenden.

Das Natriumjodat krystallisiert nach Rammelsberg mit 1 Mol. Wasser, das bei 150° entweichen soll. Da es nach Millon bei einer Temperatur der Lösung von über 70° wasserfrei ausfällt, muss es schon bei dieser Temperatur sein Wasser verlieren. In der That wird es bei 90° langsam wasserfrei, und zwar verloren 5.5928 g Kahlbaum'sches Präparat 0.4654 g Wasser, mithin 8.32 %, während nach der Formel sich berechnen 8.34 %. Bei weiterem Erhitzen verliert das Salz anscheinend auch Sauerstoff.

Kaliumjodate verschiedener Herkunft erlitten bei 90° keinen nennenswerten Verlust. Es soll bekanntlich wasserfrei krystallisieren.

Verschiedene Versuchsreihen ergaben:

Kaliumbichromat verbrauchte:

25.48 25.48 25.47, Mittel: 25.48 *ccm* Thiosulfatlösung;

Kaliumjodat der Firma B.:

25.34 25.33 25.34, Mittel: 25.34 *ccm* Thiosulfatlösung;

Kaliumjodat der Firma D.:

25.35 25.41 25.39, Mittel: 25.38 *ccm* Thiosulfatlösung.

Es ergibt sich also ein Wirkungswert von 99.45 bzw. 99.61 % gegenüber dem Kaliumbichromat.

Vom Natriumjodat war eine schwächere Lösung verwendet worden, da irrtümlich das Äquivalent auf wasserfreies Salz berechnet war; es wurden verbraucht:

23.28 23.28 23.27, Mittel: 23.28 *ccm* Thiosulfat.

Rechnet man diese Zahl auf $\frac{1}{20}$ Lösung um, so erhält man:

25.40 *ccm* Thiosulfat,

was einem Wirkungswerte von 99.68 % entspricht.

Eine nach längerer Zeit ausgeführte Versuchsreihe gab für

Kaliumbichromat: 24.91 *ccm* Thiosulfat;

Kaliumjodat der Firma D. bei einer schwächeren Lösung:

22.97 22.97 22.97, Mittel: 22.97 *ccm* Thiosulfat;

auf $\frac{1}{20}$ Lösung reduziert: 24.84 *ccm* Thiosulfat;

also einen Wirkungswert von 99.72 %.

Natriumjodat der Firma D. gab bei zwei verschiedenen Lösungen:

22.74 22.74, Mittel: 22.74 *ccm*;
und 22.77 22.73 22.76, Mittel: 22.75 *ccm*;
Gesamtmittel: 22.75 *ccm* Thiosulfat;
auf $\frac{1}{20}$ Lösung reduziert: 24.82 *ccm* Thiosulfat;

also einen Wirkungswert von 99.65 % gegenüber Bichromat.

Bei dem Versuche, die Jodate durch Umkrystallisieren zu reinigen, wurde kein Ergebnis erhalten. Umkrystallisiertes Kaliumjodat der Firma A. *pro analysi* gebrauchte:

25.85 25.82 25.86, Mittel: 25.84 *ccm*;
und umkrystallisiertes Präparat der Firma D:
25.83 25.83 25.83, Mittel: 25.83 *ccm* Thiosulfat.

Beide Präparate stimmen also unter sich überein; dagegen verbrauchte gleichzeitig titriertes Kaliumbichromat der Firma A. *pro analysi*:

25.92 25.94 25.94, Mittel: 25.93 *ccm*;
und Kaliumbichromat der Firma A. Ph. Germ.:
25.96 25.97 25.96, Mittel: 25.96 *ccm* Thiosulfat,
also beträgt der Wirkungswert der Jodate nur 99.56 % von dem des Bichromats.

Bromate.

Ich will auch Kaliumbromat und Natriumbromat hier zusammen behandeln.

Das Kaliumbromat ist nicht eigentlich als Tittersubstanz für die Jodometrie vorgeschlagen worden; wohl aber giebt es in dem ursprünglichen Koppeschar'schen Verfahren¹⁾ und in der Abänderung von Seubert²⁾ die Grundlage für die Bestimmung des Phenols. Dass man reines Kaliumbromat leicht darstellen kann, ist durch die Untersuchungen von Stas nachgewiesen. Sein Verfahren, nachzuweisen, ob das Bromat frei von Bromid ist, scheint aber infolge der auf Seite 38 entwickelten Gründe anfechtbar.

Natriumbromat hat Kratschmer als Urtittersubstanz vorgeschlagen.³⁾ Das bromsaure Kalium hat vor dem Natriumsalz den Vorzug besserer Löslichkeitsverhältnisse; es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich, lässt sich deshalb leicht umkrystallisieren und in kleinen Krystallen gewinnen. Das Natriumsalz hat in heissem und kaltem Wasser wenig verschiedene Löslichkeit, kann deshalb nur durch Eindampfen und in derben Krystallen erhalten werden. In kleinen Krystallen lässt es sich leicht durch Fällen mit Alkohol gewinnen.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 15, 233, (1876).

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 24, 546, (1885).

³⁾ Archiv für Pharm. [3], 18, 321, (1881).

Bei der Untersuchung stellt sich eine eigentümliche Schwierigkeit heraus; versetzt man die Lösung selbst eines anscheinend reinen, von Kaliumbromid freien Bromats in üblicher Weise mit Salzsäure, so bekommt man sofort eine Gelbfärbung, der Geruch nach Brom tritt auf, und beim Titrieren werden durchaus schwankende und zu niedrige Werte erhalten. Vermeiden lässt sich der hierdurch entstehende Fehler, wenn man die Lösung erst mit Jodkalium versetzt und dann ansäuert. Ein Präparat, das zuerst folgende Zahlen ergab:

24.64 24.70 24.72,

gab, als zuerst Jodkalium zugesetzt wurde:

24.79 24.83 24.80.

Ich habe folgende Verbindungen untersucht; es gebrauchte hierbei $\frac{1}{20}$ n. Kaliumbichromatlösung:

24.95 ccm Thiosulfat;

Kaliumbromat *purissimum*, Firma B. auf besondere Bestellung frei von Bromkalium geliefert:

24.79 24.83 24.80, Mittel: 24.81 ccm, Wirkungswert: 99.47 %.

Kaliumbromat, Firma B., Pharm. Germ. 3:

23.85 23.81 23.83, Mittel: 23.83 ccm, Wirkungswert: 95.52 %.

Dasselbe Salz, einmal umkrystallisiert:

24.41 24.42 24.41, Mittel: 24.41 ccm, Wirkungswert: 97.83 %.

Präparat von Firma A., ohne Bezeichnung:

24.59 24.58 24.58, Mittel: 24.58 ccm, Wirkungswert: 98.51 %.

Die Handelspräparate lassen hiernach ziemlich viel zu wünschen übrig. Es ist aber mit geringer Mühe möglich, sich ein reines Präparat zu verschaffen, indem man umkrystallisiert, bis der Titer sich nicht mehr ändert.

Von Natriumbromaten habe ich bei gleichem Titer der Thiosulfatlösung untersucht:

Firma A., *pro analysi*:

24.87 24.87 24.87, Mittel: 24.87 ccm, Wirkungswert: 99.68 %.

Firma A., *purissimum*:

24.89 24.89 24.87, Mittel: 24.88 ccm, Wirkungswert: 99.72 %.

Firma D.:

24.52 24.50, Mittel: 24.51 ccm, Wirkungswert: 98.24 %.

Präparat von Firma B., aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt:

24.78 24.79 24.79, Mittel: 24.79 ccm, Wirkungswert: 99.36 %.

Ein zweites Präparat in gleicher Bereitung:

24.70 24.70 24.70, Mittel: 24.70 ccm, Wirkungswert: 99.00 %.

Diese Ergebnisse sind, wie man sieht, wenig empfehlend für das Salz.

Zusammenfassung.

Betrachtet man die Ergebnisse bei den einzelnen Oxydationsmitteln im Vergleich mit dem Kaliumbichromat, so stellt sich der eigentümliche Umstand heraus, dass alle anderen einen kleineren Wirkungswert zeigen als das Kaliumbichromat, und dass trotz wiederholten Umkrystallisierens der reinsten Produkte eine Änderung nicht mehr zu erzielen ist. Man muss deshalb entweder annehmen, dass alle die verschiedenen Salze hartnäckig fremde Bestandteile festhalten, die ihren Wirkungswert um rund 3‰ herabdrücken, oder aber man muss annehmen, dass irgend ein Umstand die mit Kaliumbichromat erhaltenen Werte zu hoch ausfallen lässt. Eine Verunreinigung dieses Salzes kann wohl nicht vorliegen, da die einzig in Betracht kommende freie Chromsäure beim wiederholten Umkrystallisieren verschwinden müsste, und von einem Salze, das relativ mehr Chromsäure enthält als das Bichromat, kann als Verunreinigung auch nicht die Rede sein. Zwar existiert ein Trichromat $K_2Cr_3O_{10}$, ja sogar ein Tetrachromat $K_2Cr_4O_{13}$, aber beide Salze werden beim Umkrystallisieren zersetzt. Wohl aber muss ein anderer Umstand eingehender Überlegung unterzogen werden. Die Lösungen der Chromsäure, also auch die angesäuerte Lösung des Bichromats, wirkt nach Ostwald¹⁾ ausserordentlich katalytisch beschleunigend auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Man darf also annehmen, dass diese Beschleunigung auch erfolgt für die Einwirkung von Sauerstoff, welcher in allen Flüssigkeiten gelöst ist, auf Jodwasserstoff. So könnte der höhere Wirkungswert des Kaliumbichromats erklärt werden. Auffällig erscheint aber zunächst, dass das Kaliumbichromat auch gegenüber dem Kaliummonochromat eine stärkere Oxydationswirkung besitzt, trotzdem hier doch dieselben Verhältnisse vorliegen sollten. Es kann aber vielleicht aus dem Kaliumchromat zunächst die eigentliche Chromsäure abgeschieden werden, die erst nach einiger Zeit unter Wasserabspaltung in die Dichromsäure übergeht. Dass diese letztere in der Lösung der Chromsäure regelmässig vorhanden ist, hat Ostwald²⁾ nachgewiesen. Ich habe zunächst versucht, Kaliumchromatlösungen von bekanntem Gehalte in üblicher Weise anzusäuern und erst nach 15 Stunden das Jodkalium zuzufügen. Statt des erwarteten höheren Wirkungswertes, der der Dichromsäure entspräche, erhielt ich aber einen beträchtlich

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, 2, 137, (1888).

²⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, 2, 78, (1888).

geringeren Wert. Die Lösung an sich verbrauchte:

24.93 24.91 24.91, Mittel: 24.91 *ccm* Thiosulfat,
nach dem Stehen mit Salzsäure aber nur:

24.80 24.81 24.81, Mittel: 24.81 *ccm* Thiosulfat.

Diese Abnahme um etwa 4‰ findet ihre Erklärung in einfachster Art wohl durch die Annahme einer Einwirkung der Chromsäure auf die Salzsäure und eines Entweichens von Chlor.

Dieser Weg ist also nicht gangbar. Es wurde deshalb für den vermuteten langsamen Übergang der Chromsäure in Dichromsäure ein anderer Beweis versucht. Kaliummonochromat und zum Vergleiche eine gleich konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat wurden mit Schwefelsäure angesäuert. Dann wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und das Gemisch nach 12 Stunden wieder untersucht. Hierbei ergab sich nicht die geringste Änderung.

Es erübrigte nun noch zu zeigen, dass bei möglichstem Ausschluss von Sauerstoff der Wirkungswert des Kaliumbichromats auf den der anderen Oxydationsmittel herabging.

Über die wahrscheinliche Ursache der höheren Wirkung des Kaliumbichromats.

Zu dem Ende wurde die Bichromatlösung mit Wasser und Schwefelsäure — Salzsäure war hier wegen der Reaktion mit Chromsäure ausgeschlossen — in ein Kölbchen gebracht, wie es im Ostwald'schen Laboratorium zur Zerstörung organischer Substanzen bei der gerichtlichen Analyse gebraucht wird, also einen Erlenmeyer mit bajonettartigem, seitlichem Einsatz. Durch diesen wurde durch Schwefelsäure und Watte getrocknete Kohlensäure eingeleitet; drei Kölbchen wurden hintereinander geschaltet. Nach einstündigem Durchleiten wurde die Jodkaliumlösung zugegeben, die ebenfalls durch einstündiges Durchleiten von Kohlensäure von Luft befreit worden war. Es wurden folgende Thiosulfatmengen gebraucht:

21.26 21.30 21.31, Mittel: 21.29 *ccm*; $f = 1.3\text{‰}$, $F = 0.8\text{‰}$,
während bei gewöhnlicher Titration des Bichromats gebraucht wurden:

21.42 21.43 21.42, Mittel: 21.42 *ccm*; $f = 0.7\text{‰}$, $F = 0.02\text{‰}$.

Hiernach wurden in den lufthaltigen Lösungen mehr verbraucht im Mittel: 0.13 *ccm*, gleich 7‰.

Bei den früheren Bestimmungen war der Wirkungswert des Thiosulfats um 3—4‰ zu hoch gefunden worden, doch waren diese Versuche, soweit sie bis jetzt erwähnt sind, mit Salzsäure angestellt.

Säuerte man mit Schwefelsäure an, so waren auch damals schon grössere Unterschiede gefunden worden, z. B.:

mit Schwefelsäure angesäuert:

21.35 21.40 21.37, Mittel: 21,37 *ccm*; $f = 1.1\text{‰}$, $F = 0.8\text{‰}$;

mit Salzsäure angesäuert:

21.16 21.22 21.16, Mittel: 21.18 *ccm*; $f = 1.7\text{‰}$, $F = 1\text{‰}$;

Eine Wiederholung dieses Versuchs ergab jetzt:

Bichromat mit Salzsäure:

21.02 21.02 21.06, Mittel: 21.03 *ccm*;

Bichromat mit Schwefelsäure:

21.10 21.11 21.06, Mittel: 21.09 *ccm*;

Bichromat mit Schwefelsäure, luftfrei:

20.97 20.98 20.99, Mittel: 20.98 *ccm*,

also ein Unterschied von 2 bzw. 5‰ bei luftfreien und lufthaltigen Lösungen.

Ich habe schliesslich noch feststellen müssen, dass die Befreiung der Flüssigkeiten von Luft nicht etwa in anderer Weise eine Verminderung des Wirkungswertes herbeiführt. Dies geschah durch Vergleich einer Kaliumbijdatlösung in lufthaltigem und in luftfreiem Zustande. Gefunden wurde:

luftfrei . . 21.11 21.14 21.16, Mittel: 21.14 *ccm*;

lufthaltig . 21.11 21.12 21.11, Mittel: 21.11 *ccm*.

Der Unterschied ist etwas beträchtlicher als die gewöhnliche Fehlergrenze, weil die lufthaltige Lösung etwas wärmer war.

In den Abhandlungen von Meineke und anderen, sowie in der Anleitung zur Maassanalyse für das Münchener Laboratorium ist vorgeschrieben, das Kaliumbichromat erst zum Schmelzen zu erhitzen oder doch auf die Schmelztemperatur zu bringen. Ich habe dies bei den von mir untersuchten Salzen unterlassen, weil bei dieser Forderung die Möglichkeit vorliegt, dass in Staubform beigemischte organische Substanzen reduzierend auf das Bichromat wirken. Eine sehr geringe Menge reduzierter Substanz, die sich im Gewichtsverlust kaum bemerkbar macht, kann aber schon eine erhebliche Minderung des Wirkungswertes verursachen. Denn das Verhältnis einer abgegebenen Sauerstoffmenge ist viel kleiner zum verfügbaren Sauerstoff als zum Gesamtgewicht der Substanz. Im Molekulargewicht 294.50 sind 4.8 g Sauerstoff verfügbar, wovon 1%, nämlich 0.048 g Sauerstoff einen Gewichtsverlust von 0.048 auf 294.50, also von nur 0.16‰ ausmachen. Ein Gewichtsverlust von nur 0.48‰ kann also einen um 3‰ geringeren Wirkungswert hervorrufen. Unter diesen Umständen ist Vorsicht gewiss geboten. Die einzige Ursache, weshalb die Trocknung bei so hoher Temperatur notwendig wäre,

könnten Wassereinschlüsse sein, die in groben Krystallen thatsächlich vorhanden sind. Dass solche aus fein verriebenem Salz bei 230° nicht weggehen, scheint schwer denkbar. Und bei dieser Temperatur habe ich das Salz ohne nennenswerten Gewichtsverlust getrocknet und ohne Änderung des Wirkungswertes. Es verlor bei 230° nach dreistündigem Erhitzen:

9.1697 10.7111 8.4232 *g* — Probe 2 nur im Exsiccator getrocknet — 2—3 *mg*, also 0.2—0.3 ‰, nachdem sie vorher bei 100° getrocknet waren. Bei einer anderen Versuchsreihe sanken die Gewichte beim Trocknen bei 230° für das bei 100° vorgetrocknete Salz von 27.2895 auf 27.2892 und von 37.5290 auf 37.5208 *g*.

Gegen ein notwendiges scharfes Trocknen spricht auch die Identität der Ergebnisse bei Kalium- und Ammoniumbichromat. Das letztere kann natürlich nicht auf hohe Temperaturen erhitzt werden.¹⁾

Auch Meineke findet gleichen Wirkungswert zwischen geschmolzenem Kaliumbichromat und nur getrocknetem Ammoniumbichromat. Ich kann mich aber auf seine Angaben nicht stützen, weil ich seine andere Behauptung: Identität des Wirkungswertes der genannten Chromate und des Kaliumbijodats für falsch erklären muss. Ich habe daher zum Überfluss Kaliumbichromat geschmolzen, dann gepulvert und nochmals bei 100° getrocknet und folgendes gefunden.

Nur getrocknet; abgewogen 2.5030 *g*; gelöst zu 1000 *ccm*:

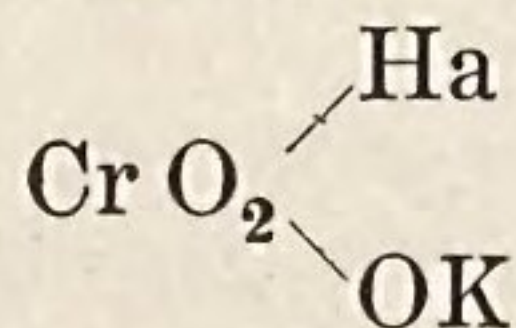
21.74 21.72 21.72, Mittel: 21.73 *ccm* Thiosulfat;

geschmolzen und getrocknet; abgewogen 2.5020 *g*; gelöst zu 1 *l*:

21.72 21.70 21.72, Mittel: 21.71 *ccm* Thiosulfat,

also ein Unterschied von 0.9 ‰, wovon 0.4 ‰ auf die grössere Substanzmenge kommen. Es bleibt also ein Unterschied von nur 0.5 ‰.

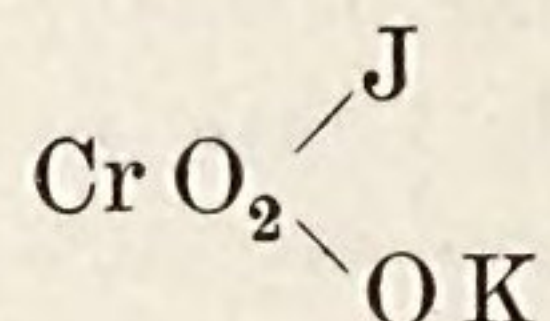
Es hat also das Kaliumbichromat thatsächlich einen um 3 ‰ zu hohen Wirkungswert, und wir können die Ursache in einer durch das katalytische Wirken des Salzes verursachten Oxydation von Jodwasserstoff durch die Luft sehen. Über den Mechanismus dieser Katalyse möchte ich eine Vermutung aussprechen, die allerdings noch der experimentellen Prüfung bedarf. Sie gründet sich auf die Existenz des Peligot'schen Salzes und der analogen Verbindungen mit Brom und Jod. Diese Verbindungen entstehen aus Kaliumbichromat und Halogenwasserstoff; sie sind nach der Formel:



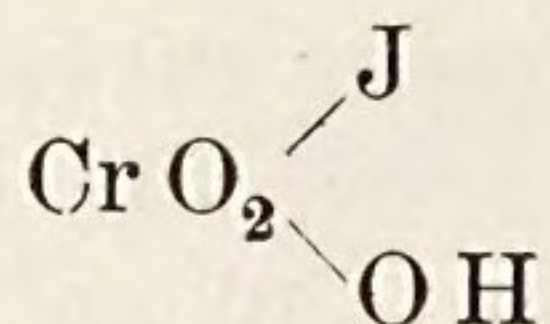
¹⁾ Gefunden für Kaliumbichromat: 21.03 21.04 21.05, Mittel: 21.04.

Gefunden für Ammoniumbichromat: 21.04 21.02 21.02, Mittel: 21.03.

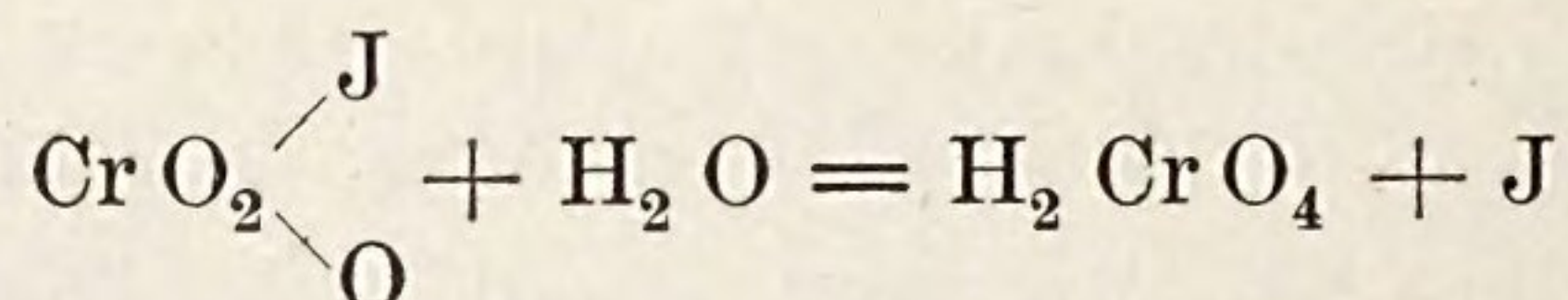
zusammensetzt, wo Ha ein Halogen bedeutet. Es bildet sich das Salz also trotz der oxydierenden Wirkung der Chromsäure auf den Jodwasserstoff, z. B.:



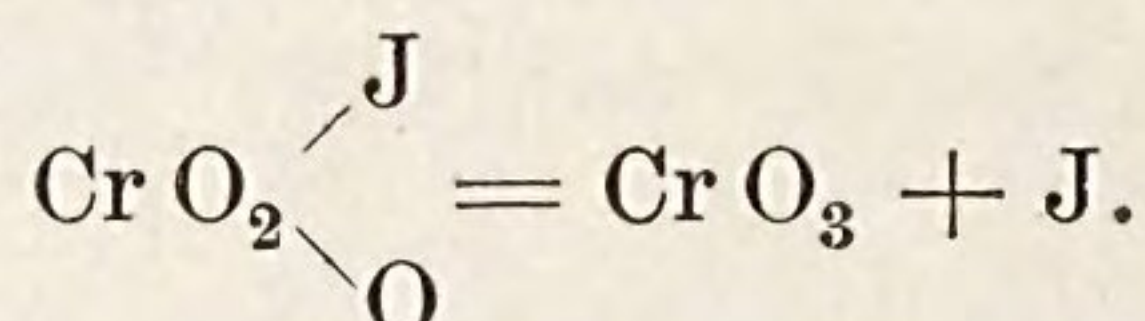
Man wird annehmen dürfen, dass auch die diesen Salzen zu Grunde liegenden Säuren existenzfähig sind, also z. B.:



Es ist nun denkbar, dass diese Säuren ebenso wie Jodwasserstoffsäure durch Chromsäure oxydiert werden. Der Wasserstoff wird zu Wasser oxydiert, das Anion wird entladen und zersetzt sich mit Wasser:



oder an sich zu Chromtrioxyd und Jod:



Die Katalyse hat also einen ähnlichen Mechanismus, wie ich ihn für die Oxydation der Salzsäure bei Gegenwart von Ferrosalz u. s. w. annehme. (Vergl. S. 105 ff.)¹⁾

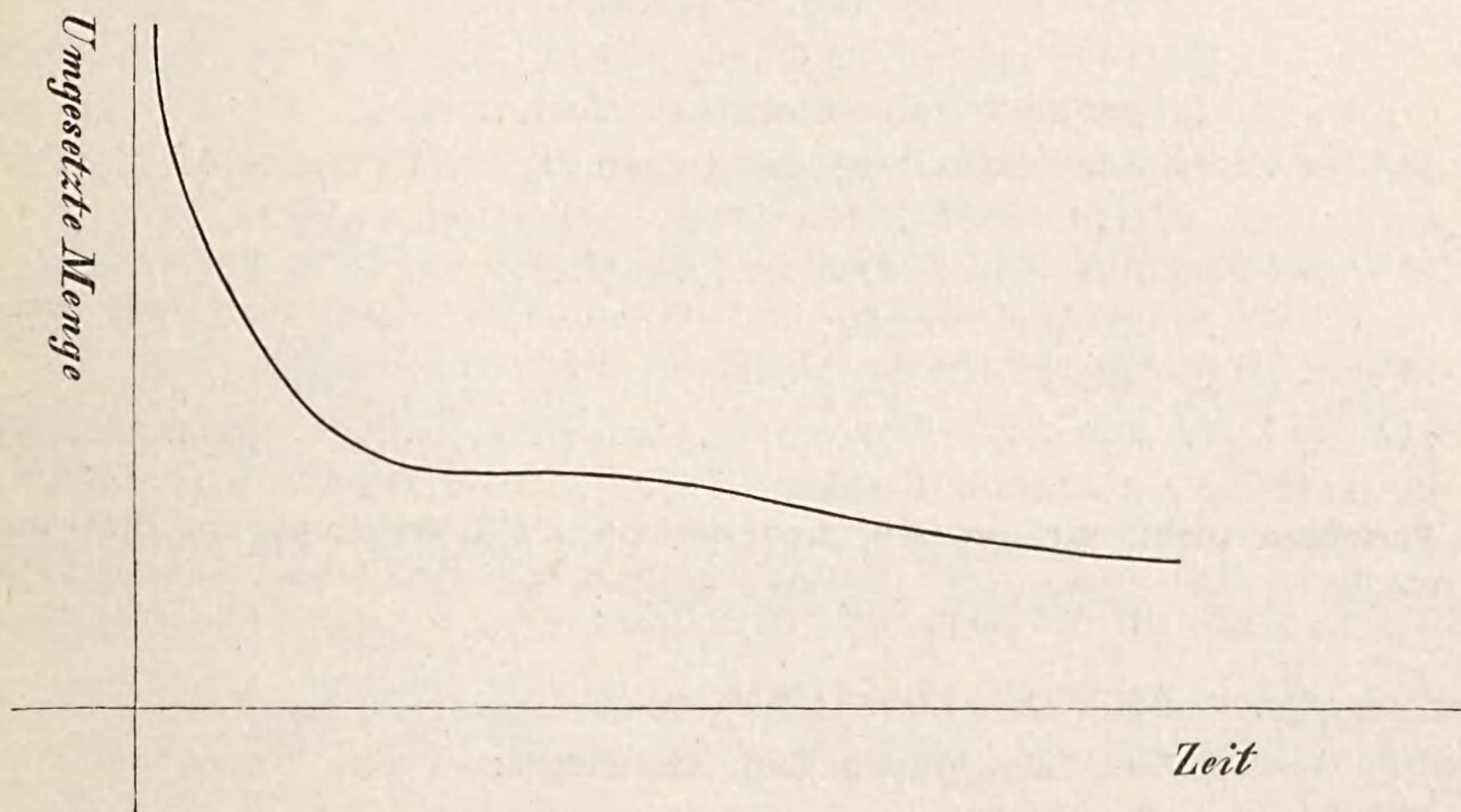
¹⁾ Ich möchte hier anführen, dass erst nach dem Abschlusse dieser Arbeit mir die Arbeit von Zulkowsky, Journal für prakt. Chemie, 103, 262 ff., (1868), bekannt wurde, der gerade wegen der von ihm gefundenen Differenz in den mit Jod einerseits und Bichromat andererseits gestellten Thiosulfatlösungen annimmt, das Jod sei trotz aller Sorgfalt bei der Darstellung nach dem Stas'schen Verfahren nicht rein gewesen, und deshalb die Titerstellung mit Bichromat empfiehlt. Zulkowsky benutzt das Atomgewicht 52,48 für Chrom. Reduziert man dies auf 52.14 als den heute wahrscheinlichen Wert, so müssen die Quotienten: gefundener Wert noch reduziert werden.
berechneter

Aus den von Zulkowsky gefundenen und berechneten Werten berechnen sich folgende Quotienten:

1. 1001.5	7. 1008.7
2. 1004.3	8. 1007.4
3. 1003.9	9. 1006.0
4. 1000.7	10. 998.9
5. 1005.6	11. 993.9
6. 1012.7	

Mittel: 1003.1

Für die Annahme bestimmter Zwischenverbindungen sprechen noch folgende Thatsachen: einmal die Beobachtung Ostwald's, dass bei der Reaktion Bromsäure-Jodwasserstoff die als Katalysator zugesetzte Chromsäure unverändert bleibt. Ferner beobachtet man bei der Titerstellung mit Kaliumbichromat zuweilen eine Erscheinung, für die ich die Bedingungen noch nicht festgestellt habe; sie ist indessen auch von anderer Seite beobachtet worden, wie ich durch mündliche Mitteilung des Herrn Prof. Ihle in Darmstadt weiss. Stellt man den Titer unter Verwendung von 20 *ccm* $\frac{1}{20}$ n. Kaliumbichromat, 20 *ccm* $\frac{2}{10}$ n. Jodkalium und 10 *ccm* doppeltnormaler Salz- oder Schwefelsäure, so sind 20 *ccm* $\frac{1}{20}$ n. Thiosulfatlösung zu verbrauchen. Es kommt nun aber zuweilen vor, dass nach Zusatz von 15 *ccm* Thiosulfatlösung die Lösung kein freies Jod mehr enthält und erst nach einigen Minuten wieder Jod in ihr auftritt. Entfernt man dieses durch Thiosulfat, so erscheint bald von neuem Jod; die Bildung geht nun aber ausserordentlich langsam vor sich, bis die den 20 *ccm* entsprechende Menge ausgeschieden ist. Im allgemeinen verläuft die Reaktion aber sehr schnell, so dass man unmittelbar nach dem Mischen die Titration beginnen und vollenden kann. Der Reaktionsverlauf lässt sich in den anomalen Fällen durch folgende Kurve darstellen:



und zwar ist der Fehler der einzelnen Beobachtung 4.2‰, der Fehler des Mittelwertes 1.3‰. Diese Genauigkeit, namentlich der einzelnen Bestimmungen, ist recht gering. Mit Rücksicht auf das veränderte Atomgewicht des Chroms muss übrigens, wie oben angeführt, jeder Wert, also auch der Mittelwert reduziert werden. Die Abweichung ist dann geringer, als ich sie beobachtete;

Es scheint, als ob ein Teil entweder der Jodwasserstoffsäure oder des Kaliumbichromats, im Sinne der oben entwickelten Anschauungen aber beide, zeitweilig aus dem Reaktionsgemisch verschwinden und erst allmählich wieder in dasselbe eintreten. Es würde also in dem ersten Abschnitte, der durch die steiler abfallende Kurve dargestellt wird, hauptsächlich die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff verlaufen. Am Ende dieses Abschnittes enthielte die Lösung neben überschüssigem Jodwasserstoff nur noch Jodchrom-

säure $\text{Cr O}_2 \begin{matrix} \nearrow \text{J} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$, die allmählich zerfällt. Praktisch ergibt sich der

Schluss, dass man Kaliumbichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muss. Allenfalls kann es zu Vergleichszwecken benutzt werden. Am meisten Empfehlung verdient das Kaliumbijodat und demnächst das Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen.

Atomgewicht des Chroms.

Zu dieser Atomgewichtsbestimmung möchte ich folgendes bemerken. Meineke¹⁾ hat gefunden:

Cr = 51.99 aus neun Versuchen, bei denen aus Ag Cr O_4 Ag Cl und $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ bereitet wurde;

Cr = 52.00 aus sechs Versuchen, wo im Ag Cr O_4 der Sauerstoff jodometrisch gemessen wurde;

Cr = 52.04 aus sechs Versuchen, wo im $\text{Ag Cr O}_4 + 4 \text{NH}_3$ der Sauerstoff jodometrisch gemessen wurde;

Cr = 51.99 aus fünf Versuchen, wo $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2 \text{ O}_7$ in $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ übergeführt wurde;

Cr = 51.91 aus zwölf Versuchen, wo $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{ O}_7$ und

Cr = 51.94 aus neun Versuchen, wo $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2 \text{ O}_7$ jodometrisch gemessen wurde.

Diese Werte zerfallen deutlich in zwei Gruppen; die ersten vier Reihen geben zusammen den Mittelwert:

52.01

die beiden letzten, also die jodometrischen Analysen des Kalium- und Ammoniumbichromats, geben den Mittelwert:

51.92.

bei Zulkowsky fehlen aber die nötigen Angaben über Konzentration, Säure und Jodkaliummenge, sodass die Zahlen nicht näher vergleichbar sind, Immerhin dienen seine Ergebnisse den meinen zur Stütze und lassen die jodometrische Atomgewichtsbestimmung von Meineke (Liebigs Ann. 261, 339, [1891]) zweifelhaft erscheinen.

¹⁾ Liebigs Ann., 261, 339, (1891).

Der Unterschied beträgt fast 2‰. Leider hat Meineke nichts Näheres über die Ausführung der jodometrischen Bestimmungen mitgeteilt; jedenfalls aber sind die Versuche mit den Bichromaten verdächtig und vorläufig auszuschneiden. Das Mittel der anderen Versuche ist auf $O = 15.96$ bezogen; reduziert man auf $O = 16$, so erhält man 52.14, während Ostwald 52.15 und Clarke 52.14 angeben. Meineke's Mittelwert würde für $O = 16$ nur ergeben 52.07; es ist also durch die Übereinstimmung beziehentlich Abweichung wahrscheinlich, dass die jodometrischen Versuche mit den Bichromaten nicht berücksichtigt werden dürfen. Weshalb Meineke bei diesen jodometrischen Versuchen eine verhältnismässig so geringe Abweichung des Atomgewichtes gefunden hat, lässt sich aus Mangel einer Angabe über die Konzentration und Menge der Säure u. s. w. nicht übersehen. Für einen grösseren Wirkungswert des Bichromats von 2‰ berechnet sich bei $O = 16$:

$$\text{Cr} = 51.84.$$

Es zeigt dies übrigens, dass trotz ihrer Schärfe die jodometrische Bestimmung von vornherein wenig geeignet ist für die Atomgewichtsbestimmung beim Chrom. Denn jeder Fehler der analytischen Bestimmung giebt den dreifachen Fehlerbetrag im Atomgewicht, während bei der Bestimmung als Chromoxyd der analytische Fehler sich im Atomgewicht nur verdoppelt.

Folgerungen.

Für eine Prüfung u. s. w. der verschiedenen Mittel kann man folgende Forderungen aufstellen:

1. Kaliumbichromat. Das Salz darf beim Umkrystallisieren seinen Wirkungswert nicht ändern und werde feingepulvert bei 100° getrocknet. Ein Schmelzen ist überflüssig und nicht ratsam. Soll das Salz zu absoluten Titerstellungen verwendet werden, so müssen die Bedingungen zuvor festgestellt werden. Man kann $\frac{1}{20}$ n. Thiosulfat einstellen, wenn man ein Gemisch von 20 ccm $\frac{1}{20}$ n. Bichromat, 20 ccm $\frac{2}{10}$ n. Jodkalium und 10 ccm $\frac{2}{1}$ n. Salzsäure titriert und das Atomgewicht des Chroms beim Abwägen des Bichromats mit 51.85 annimmt.

2. Kaliumbijodat. Es darf beim Umkrystallisieren für sich oder unter Zusatz von 2% Jodsäure seinen Wirkungswert nicht ändern. Beim Umkrystallisieren für sich wird Trijodat zerstört, beim Umkrystallisieren mit Jodsäure wird das etwa vorhandene Kaliumjodat in Bijodat übergeführt. Man kann auch das Salz mit Thiosulfat messen, wenn dieses nach der Vorschrift unter 1 gestellt ist.

3. Kaliumjodat, Kaliumbromat und Natriumjodat dürfen beim Umkrystallisieren ihren Wirkungswert nicht ändern oder müssen sich mit der nach 1 oder mittels reinem Kaliumbijodat gestellten Thio-sulfatlösung als richtig erweisen.

4. Natriumbromat darf beim Fällen mit Alkohol aus wässriger Lösung keinen veränderten Wirkungswert zeigen und muss den Vergleich mit den früher genannten Salzen aushalten; seine Verwendung ist nicht zu empfehlen.

Alle vorstehenden Titerstellungen und Vergleiche sind innerhalb einer Fehlergrenze von 1 ‰ bei mindestens drei Bestimmungen auszuführen.



Die Reaktion
zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure
unter dem Einflusse von Katalysatoren.



Geschichtliches.

Im Jahre 1846 ist von Marguerite¹⁾ ein Verfahren zur maass-analytischen Bestimmung des Eisens, insbesondere der Eisenerze, beschrieben und sofort in den mannigfachsten Gebrauch genommen worden. Er löste das Eisen in verdünnter Salzsäure und titrierte mit Kaliumpermanganat bis zur Rötung. 15 Jahre lang wurde in dieser Weise analysiert, ohne dass jemals ein Zweifel an den Grundlagen des Verfahrens laut wurde, bis Löwenthal und Lenssen²⁾ fanden, dass es nicht möglich sei, richtige und übereinstimmende Werte zu erhalten. Nach ihrer Feststellung werden bei Gegenwart von HCl die für die gleichen Eisenmengen verbrauchten Permanganatmengen erst nach 2—3 mal wiederholter Titration konstant, wobei jedesmal die neue Probe zu der austitrierten hinzugefügt wird. Sie fanden:

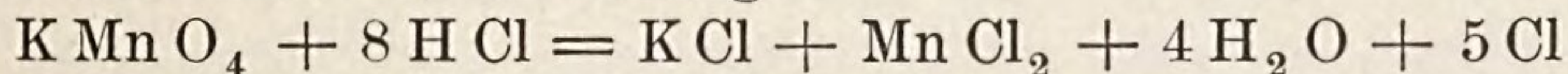
1. der Sauerstoffgehalt des Wassers ist ohne Einfluss auf die Titration ;

2. die Werte werden von vornherein konstant, wenn statt der Salzsäure Schwefelsäure zum Ansäuern verwendet wird ;

3. bei niederen Temperaturen sind die Schwankungen geringer ;

4. es wird Chlor entwickelt, was sowohl durch den Geruch als auch durch Prüfung mit Guajakolpapier festgestellt wurde.

Ich übergehe die etwas unklaren Betrachtungen von Löwenthal und Lenssen über Gleichgewichtsverhältnisse und erwähne nur ihre Ansicht, wonach das Chlor durch Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure nach der Gleichung:



entstehen soll. Ausser Acht wurde dabei gelassen, ob denn überhaupt nach dieser Gleichung eine unter diesen Umständen messbare Reaktion verläuft. Auf diesen Punkt ist weiterhin zurückzukommen.

Bei der ausserordentlichen Bedeutung der Beobachtungen von Löwenthal und Lenssen für die analytische Praxis sind sie sofort von Fresenius³⁾ nachgeprüft worden. Er gab damals das noch

¹⁾ Ann. de chim. et phys., 18, 244, (1846).

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 1, 329, (1861).

³⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 1, 361, (1861).

heute von ihm befolgte Verfahren an, die Titration durch Zusatz neuer Proben zur ersten Flüssigkeit so lange zu wiederholen, bis die Werte konstant werden. Eine Erklärung der Erscheinung hat Fresenius in keiner Weise versucht.

Ungefähr gleichzeitig begannen die Versuche von Kessler,¹⁾ aus denen ich zunächst nur hervorhebe, dass Schwefelsäure, weniger schwefelsaure Salze, ganz besonders aber Mangansalze der Chlor-entwicklung entgegenwirken, also richtigere analytische Ergebnisse ermöglichen. Diese Eigenschaft der Mangansalze hat dann später Cl. Zimmermann²⁾ nochmals selbständig aufgefunden, und wird seiner Angabe zufolge der zu titrierenden, salzsäurehaltigen Eisenprobe 20 *ccm* einer 20%igen Mangansulfatlösung zugesetzt. Er findet diese wirksamer als Manganchloridlösung; deren schwächere Wirkung beruht aber lediglich auf der gleichzeitigen starken Steigerung des Chlorgehaltes, worauf noch zurückzukommen sein wird, wenn ich die Ursache des Manganeinflusses bespreche.

Es ist nun wohl ohne weiteres verständlich, weshalb das Verfahren von Fresenius richtige Werte liefert; es ist im Grunde dasselbe wie das von ihm ignorierte von Kessler und das von ihm bekämpfte von Zimmermann. Während diese beiden Forscher das Mangansalz zusetzen, erzeugt es Fresenius durch die ersten, zu hohe Werte liefernden Titrationsen. Erst wenn der Mangangehalt die erforderliche Grösse erreicht hat, werden die verbrauchten Permanganatmengen konstant. Zweifellos birgt das Verfahren von Fresenius von vornherein die Sicherheit in sich, dass man unter allen Umständen auch die richtige Mangansulfatmenge zusetzt; thatsächlich genügt das Verfahren von Zimmermann, wie ich unten nachweisen werde. Kessler's Versuche erstrecken sich auf den Einfluss der Salzsäuremenge, der Verdünnung an sich und der Anwesenheit von Schwefelsäure und von Sulfaten, sowie von anderen Salzen; er hat dann auch zuerst klar hervorgehoben, um was es sich bei der Erscheinung handelt, nicht etwa um die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure nach der obigen Gleichung, sondern um den Eintritt dieser Reaktion unter dem Einflusse der Gegenwart des Eisensalzes. Denn Salzsäure allein wird von Permanganat auch bei ziemlich grosser Konzentration und selbst in der Wärme nicht merklich während der für die Oxydation des Eisens nötigen Zeit angegriffen und auch nicht immer dann, wenn gleichzeitig andere Stoffe, z. B. Oxalsäure, oxydiert werden. Kessler nimmt nun an, die gleichzeitige Oxydation des Eisenoxyduls induziere die Oxydation der Salz-

¹⁾ Poggend. Ann., 118, 48; 119, 225, 226, (1863).

²⁾ Liebigs Ann., 213, 302, (1882).

säure. Man wird einer derartigen Anschauung, die von den galvanischen Erscheinungen abgeleitet scheint, nicht von vornherein allen Wert absprechen. Als Hypothese konnte sie brauchbar erscheinen, als solche hat sie Kessler aber nicht benutzt; lediglich unklare Vorstellungen hat er durch ein zur rechten Zeit sich einstellendes Wort gedeckt und nicht die Frage aufgeworfen, wovon hängt das Eintreten einer Oxydation überhaupt und in diesem besonderen Falle ab und welches sind die Bedingungen für eine »Induktion«, d. h. für den Ablauf einer unter gewöhnlichen Umständen nicht auftretenden Oxydation?

Eine wesentlich freiere und neue Versuche ermöglichende Auffassung der Reaktion spricht Ostwald beiläufig in seinen »Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie« aus.¹⁾ Nach ihm ist die Reaktion katalytisch; wir müssen deshalb zunächst kurz feststellen, was Ostwald unter Katalyse versteht. Nach ihm verläuft jede Reaktion, soweit sie überhaupt jemals messbar, also für uns feststellbar eintritt, unter allen Umständen, wenn auch mit sehr geringer und deshalb vielleicht nicht oder wenigstens während der Versuchszeit nicht messbarer Geschwindigkeit. Eine Katalyse liegt nun vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird durch die Gegenwart eines dritten oder überhaupt eines weiteren Stoffes, dessen Menge unverändert bleibt. Diese Definition²⁾ hat Ostwald³⁾ inzwischen⁴⁾ erweitert, da unter die ursprüngliche Definition z. B. die Erscheinungen der Autokatalyse nicht fallen. Bei dieser ist eins der Reaktionsprodukte katalytisch wirksam, z. B. in dem von Henry untersuchten Falle⁵⁾ die aus ihrem Lacton entstehende γ -Oxybuttersäure. Andererseits kann nach der Ostwald'schen Systematik dieser Erscheinungen einer der ursprünglichen Stoffe der Katalysator sein und in der Reaktion verschwinden. Diese beiden Möglichkeiten hat Ostwald ausführlich erörtert, es fällt aber, streng genommen, die vorliegende Reaktion nicht darunter. Zwar verschwindet der Katalysator — das Ferrosalz, wie später bewiesen wird — während der Reaktion, aber nicht in der Hauptreaktion, sondern in einer unabhängig verlaufenden Nebenreaktion. Ganz abgesehen davon ist es aber überhaupt nicht möglich, für die Reaktion eine Geschwindigkeitsgleichung experimentell zu prüfen, da die Reaktion zwischen Ferrosalz und Permanganat höchstens bei solchen Verdünnungen in noch messbarer Zeit verläuft, bei denen die katalytische Wirkung längst

¹⁾ 2. Auflage, S. 140, (1897).

²⁾ Lehrbuch, II, 515, (1893).

³⁾ Lehrbuch, III, 248 ff. und 262 ff., (1897).

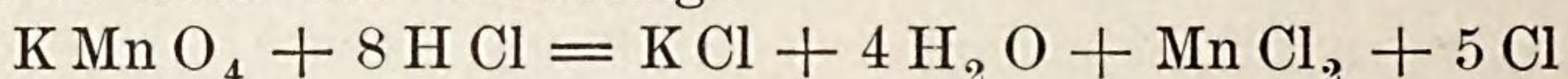
⁴⁾ Dieser Teil der Arbeit ist vor drei Jahren experimentell bearbeitet worden.

⁵⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, 10, 115, (1892).

unmessbar klein geworden ist. Weiter verschwindet der eine der Ausgangsstoffe aber noch in einer weiteren Nebenreaktion; Permanganat wirkt auf sein Zersetzungsprodukt, das Manganosalz, ein, und das so entstehende Mangansuperoxyd tritt seinerseits in die Reaktion. Kurzum, es findet eine praktisch unentwirrbare Häufung von das Endresultat beeinflussenden Reaktionen statt. Und dies selbst in dem einfacheren Falle, wenn, wie beim Kadmium, das ebenfalls die Reaktion Permanganat-Salzsäure katalytisch beeinflusst, der Katalysator nicht in der Reaktion sich ändert.

Der einzig gangbare Weg, über die vorliegende Reaktion etwas Näheres zu erfahren, war demnach der vergleichend analytische, und er ist im folgenden gewählt.

Es bleibt nun ferner zunächst zu erörtern, ob überhaupt eine Katalyse, d. h. eine Reaktionsbeschleunigung vorliegt. Dieser Punkt ist von Ostwald als selbstverständlich betrachtet worden, aber aus der Erfahrung fliesst er nicht. Festgestellt ist lediglich ein Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat und die Entwicklung von Chlor; zweifellos entstammt dies der ursprünglich zugesetzten Salzsäure. Aber ob es nach der Gleichung:



entsteht und seine Bildung lediglich hiernach zu berechnen ist, braucht von vornherein nicht zugegeben zu werden. Sehr wohl möglich ist es, dass der vermeintliche Katalysator mit einem der Reaktionsprodukte in Wechselwirkung tritt, und es ist weiterhin möglich, dass erst ein Reaktionsprodukt des vermeintlichen Katalysators den eigentlichen Katalysator darstellt. Ganz besonders möchte ich darauf hinweisen, dass auch nach der Ostwald'schen Begrenzung der Katalysator während der Reaktion nicht unverändert bleiben muss, sondern nur nach Ablauf der Reaktion unverändert aus ihr hervorgeht.

Ich möchte auf diesen Punkt hier etwas näher eingehen.

In dem Begriffe der Katalyse ist naturgemäss, da es sich um eine noch nicht genau bekannte Erscheinung handelt, eine gewisse Unsicherheit vorhanden. Soviel steht fest: Unter Katalyse verstehen wir eine Reaktionsbeschleunigung, hervorgerufen durch die Gegenwart geringer Mengen anderer Stoffe, denen eine spezifische, nicht in allen Reaktionen gleiche Wirkung zukommt. Wir messen diese Beschleunigung an dem vermehrten Umsatz, d. h. an der Menge des in einer bestimmten Zeit gebildeten oder verschwindenden Bestandteils. Jede Änderung einer Reaktion kann nur durch eine Änderung der wirksamen Energien erfolgen, und zwar nach zwei Richtungen hin: einmal können die Intensitätsgrössen eine Änderung erfahren, das andere Mal die Kapazitätsgrössen. Jede Änderung der

Reaktionsgeschwindigkeit ist nun da bei gegebenen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit auch eindeutig bestimmt ist, abhängig von einer Änderung der wirksamen Energien. Und zwar können deren Kapazitätsgrößen sich ändern, insofern sich neue Verbindungen bilden und so eine Veränderung der aktiven Masse herbeigeführt wird, oder es können auch die Intensitätsgrößen sich ändern.

Es ist hierauf schon von Ochs hingewiesen worden,¹⁾ und er sieht die Ursache einer Katalyse in einer Potentialtransformation, also in einer Änderung der Intensitätsgrösse, und hat sich bemüht, dies durch Versuche zu beweisen, insofern er nachwies, dass durch den Zusatz des Katalysators in den von ihm untersuchten Reaktionen eine Änderung der Potentialdifferenz stattfindet. Ausser Acht ist dabei aber gelassen, ob die gemessene Potentialdifferenz wirklich die zwischen den angenommenen Bestandteilen ist, oder ob sich infolge des Hinzutretens des Katalysators nicht neue Körper bilden, die mit einem der wirksamen Körper die neue Potentialdifferenz zeigen. Mir scheinen gerade die von Ochs untersuchten Katalysen auf dem Auftreten neuer Körper zu beruhen.

Nicht also eine vorhandene Potentialdifferenz vergrössert sich, sondern eine neue bildet sich aus.

Nach dieser Anschauung hängt die Wirksamkeit des Katalysators davon ab, dass eine ganz neue Reaktion eingeschaltet wird, deren Wirkung sich zu der Hauptreaktion addiert. Der Umsatz wird also jetzt auf zwei Wegen erzielt, und es wird zwar Zeit gewonnen, aber zweifellos nicht umsonst, es werden hierbei »doppelt soviel Maschinen gebraucht«, ²⁾ wozu allerdings noch kommt, dass die eine Maschine mit grösserer Geschwindigkeit arbeitet als die andere. Eine Änderung der Potentialdifferenz bei einer Reaktion scheint mir undenkbar, da jedem Stoff bei gegebenen Verhältnissen ein bestimmtes Potential oder allgemeiner eine bestimmte Energieintensität und damit eine bestimmte Potentialdifferenz gegen jeden anderen Stoff zukommt. Findet man in einem Reaktionsgemisch nach Zubringen eines Katalysators veränderte Potentiale, so folgt, dass der Katalysator oder eins seiner Reaktionsprodukte mit einem der reagierenden Stoffe der Hauptreaktion sich umgesetzt hat.

Ochs ³⁾ fasst den Beschleunigungsvorgang beispielsweise bei der Oxydation von schwefliger Säure durch Luft, wenn Eisenoxydulsalz

¹⁾ Über Oxydations- und Reduktionsketten, nebst einem Beitrag zur Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure, In.-Diss., Göttingen, 1895.

²⁾ Ostwald, Das physikalisch-chemische Institut d. Univ. Leipzig. Leipzig, Engelmann, 1898, S. 42.

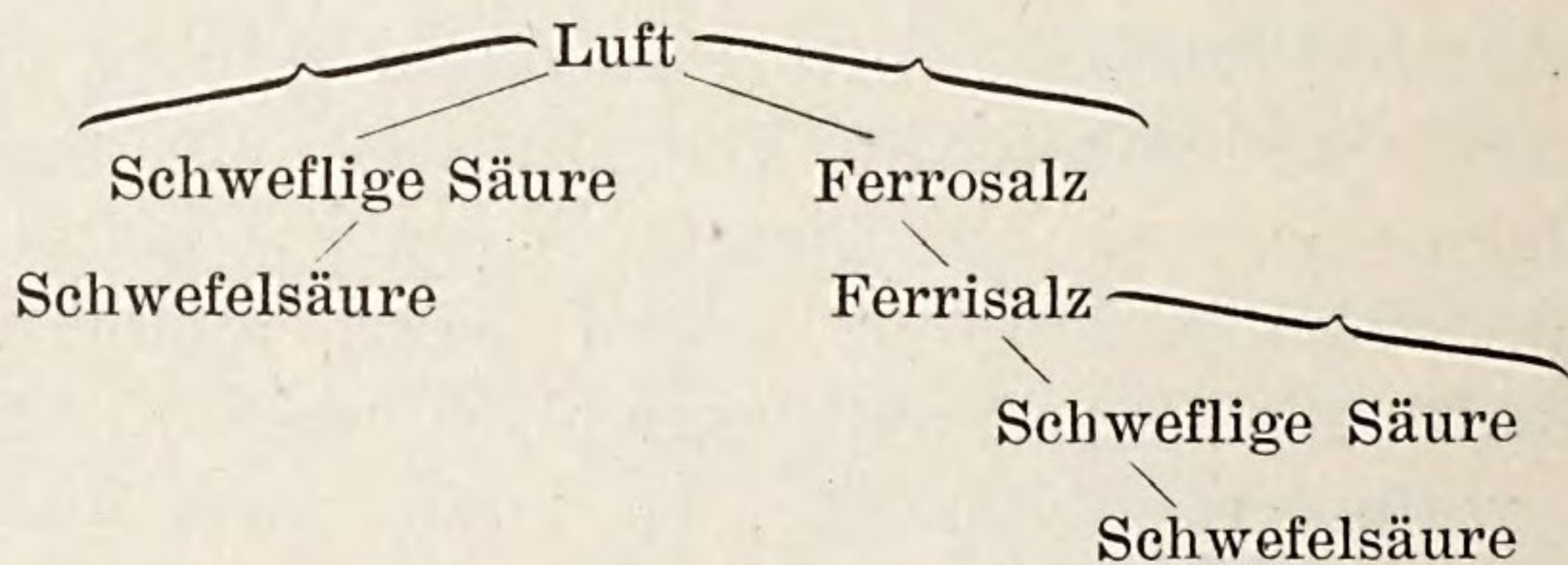
³⁾ Inaug.-Dissertation, Göttingen 1895, S. 46.

katalysiert, so auf: Luft kann Ferrosalz und schweflige Säure oxydieren; infolge des grösseren Potentialunterschiedes oxydiert sie ersteres. Schweflige Säure kann von Luft und von Ferrisalz oxydiert werden; infolge der grösseren Potentialdifferenz reduziert sie letzteres. Es verläuft dann kontinuierlich der Prozess:

Ferrosalz + Luft $\rightsquigarrow$ Ferrisalz + schweflige Säure $\rightsquigarrow$ Ferrosalz.

Hiervon ist nachgewiesen die grössere Potentialdifferenz zwischen Luft und Ferrosalz statt Luft und schweflige Säure, und ebenso die grössere Differenz zwischen Ferrisalz und schweflige Säure statt Luft und schweflige Säure. Ferner kann man auch ohne den wünschenswerten und leicht zu erbringenden Beweis zugeben, dass grösserer Potentialdifferenz schnellerer Reaktionsverlauf entspricht. Für die vorliegenden Versuche ist der Beweis zum Teil durch Binnecker¹⁾ geliefert worden. Nicht aber folgt notwendigerweise der schnellere Verlauf zweier kombinierten gegenüber einer direkten. Hierin irrt Ochs, soviel ich sehe, weil er annimmt, dass nur die Reaktion mit grösserer Potentialdifferenz verläuft, wenn mehrere Reaktionen stattfinden können. Hierauf deutet auch seine Auffassung²⁾ der Bancroft'schen Folgerung, dass in Gemischen das Potential von dem Stoff bestimmt wird, der den höchsten Wert giebt. »In einem Gemisch von elektro-negativen Stoffen einerseits und einem Gemisch elektropositiver Stoffe andererseits ist die Gesamtpotentialdifferenz gegeben durch die Summe der beiden äussersten Glieder des elektronegativen und elektropositiven Gemisches.«

Nichts hindert aber, und es ist vielmehr notwendig, dass in obiger Kombination die Reaktion im Sinne des folgenden Schemas verläuft:



Dann verlaufen zwei Reaktionen, die zur Schwefelsäure führen, gleichzeitig; der Gesamteffekt ist natürlich grösser. Und dies nicht, weil eine Potentialdifferenz grösser wird und eine Potentialtransformation erfolgt, sondern weil eine Änderung des Kapazitätsfaktors, eine Vergrösserung der aktiven Masse, eintritt.

Nun hat allerdings Ochs nachgewiesen, dass durch den Zusatz von Metallsalzen zu Wasserstoffsuperoxyd (Luft) und schwefliger

¹⁾ Inaug.-Dissertation, Tübingen 1887.

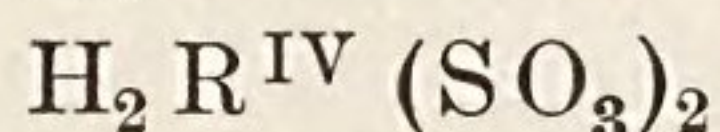
²⁾ Inaug.-Dissertation, Göttingen 1895, S. 10.

Säure deren Potentiale geändert werden, und zwar so, dass die Differenzen gegen die betreffenden Normalelektroden durch Ferro-salz u. s. w. beide vergrößert werden und somit eine bedeutend verstärkte Gesamtpotentialdifferenz auftritt. Womit dies zusammenhängt, muss aber sehr fraglich erscheinen; die Versuche sind ausserordentlich schwer zu beurteilen, weil z. B. jede Angabe über die Konzentration der Lösungen fehlt.

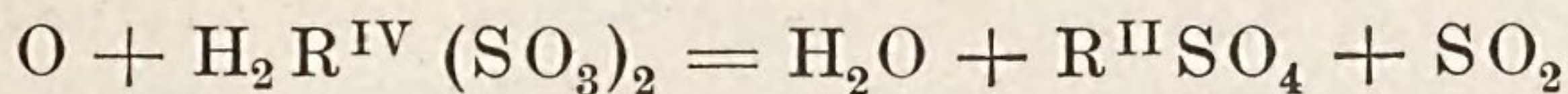
Ochs sieht die Ursachen der Transformation auf elektronegativer Seite in der Bildung höherer Oxydationsstufen, die man zugeben kann. Sie werden sich, wenn auch in sehr geringer Menge, bilden können; ob sie aber das veränderte Potential bedingen, muss zweifelhaft erscheinen.

Nach Ostwald¹⁾ muss es auch als zweifelhaft erscheinen, ob die von Herrn Ochs mitgeteilten Zahlen überhaupt ein anderes Potential anzeigen und nicht auf Wirkungen sekundärer Natur beruhen.

Welche Bedeutung bei Ochs die Potentialtransformation der schwefligen Säure hat, ist mir nicht klar geworden; ich glaube aber, dass für die Katalyse: Luft-schweflige Säure durch Metallsalze die Möglichkeit der Bildung komplexer Verbindungen:

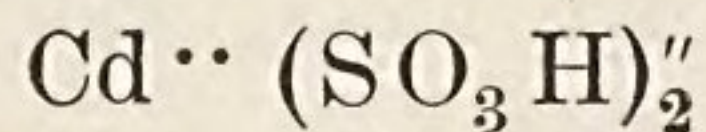


wohl in Betracht zu ziehen ist, deren Zerfall nach:



erfolgen würde. Dass solche komplexe Verbindungen in Lösung bestehen, ist infolge der Existenz der Doppelsulfite wahrscheinlich, noch mehr infolge der z. B. für Mangan und Kadmium nachgewiesenen vermehrten Löslichkeit der Sulfite in schwefliger Säure. Mangansulfit löst sich schwer in Wasser, aber leicht in schwefliger Säure.²⁾ Zur Darstellung des ebenfalls in Wasser wenig löslichen Kadmiumsulfits löst Rammelsberg³⁾ Kadmiumkarbonat in schwefliger Säure und verdampft. Hierbei entweicht dann das zweite Molekül schwefliger Säure. Ähnlich erfolgt nach John und Berthier⁴⁾ die Darstellung des Manganosulfits.

Allerdings werden diese Sulfite gewöhnlich als saure Sulfite betrachtet, und kann man diese als Verbindungen von der Form:



auffassen, und so geschieht es wohl meistens. Ein experimenteller Beweis ist aber meines Wissens nicht erbracht. Es scheint deshalb

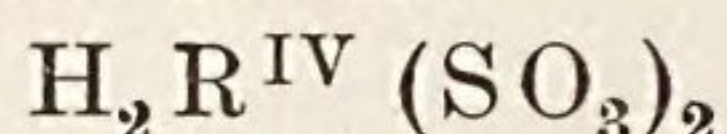
¹⁾ Zeitschrift für physik. Chem., 19, 187, (1896).

²⁾ Rammelsberg, Poggend. Ann., 67, 256, (1846).

³⁾ l. c.

⁴⁾ Ann. de chimie et phys., (2) 7, 78, (1843).

wohl möglich, dass in diesen Lösungen, wenigstens zum Teil, die komplexen Verbindungen der Form:



vorhanden sind. Ein Analogon bildet das Bleidisulfat: $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$.¹⁾

Schliesslich muss auch festgestellt werden, ob die anscheinend beschleunigte Reaktion unter den Versuchsbedingungen die einzige Quelle für das Reaktionsprodukt oder der einzige Verbraucher für das Reagens ist, aus dessen vermehrter Bildung oder vermehrtem Zerfall die Thatsache der Beschleunigung abgeleitet ist.

Eigene Versuche.

In erster Linie habe ich nun die Frage entschieden, ob das ursprünglich vorhandene Ferrosalz oder das in der Reaktion gebildete Ferrisalz die Katalyse verursacht. Ich habe zu dem Ende Gemische von Salzsäure und Kaliumpermanganat mit und ohne Zusatz von Eisenchlorid auf dem Wasserbade in Flaschen mit etwa 60 *cm* langem Siederohr auf etwa 50° erwärmt, nach verschiedenen Zeiten Proben mit und ohne Zusatz durch gemessene Mengen Oxalsäure entfärbt und dann mit Permanganat austitriert. Ich führe nur einige der Versuche an.

Angesetzt je 100 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure, 9.91 *ccm* $\frac{1}{20}$ n-Kaliumpermanganat und 9.91 *ccm* $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure oder $\frac{1}{10}$ n-Eisenchlorid und eine Stunde erhitzt, dann mit je 9.91 *ccm* Oxalsäure entfärbt (9.91 *ccm* davon entsprachen 20.20 *ccm* Permanganat) und austitriert. Verbraucht wurden

bei Salzsäure:

bei Eisenchlorid:

11.20 und 11.30 *ccm*,

11.64 und 11.75 *ccm*,

im Mittel: 11.25 »

im Mittel: 11.70 » Permanganat;

es wurden also durch Salzsäure zersetzt:

ohne Zusatz von FeCl_3 : $9.91 + 11.25 - 20.20 = 0.96$ *ccm* KMnO_4 ;

mit Zusatz von FeCl_3 : $9.91 + 11.70 - 20.20 = 1.41$ *ccm* KMnO_4 .

Die Beschleunigung beträgt also rund 47 %.

Bei einer anderen Versuchsreihe in ganz gleicher Anordnung wurden verbraucht zum Austitrieren:

ohne Zusatz von FeCl_3 : 11.37 und 11.29, Mittel: 11.33,

d. h. also 1.04 *ccm*;

mit Zusatz von FeCl_3 : 11.70 und 11.66, Mittel: 11.68,

d. h. also 1.39 *ccm* KMnO_4 für die Zersetzung durch HCl .

Dies entspricht einer Beschleunigung von rund 34 %. Bei dieser Reihe war $2\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt worden, aber die Temperatur war niedriger.

¹⁾ Vergl. Elbs, Zeitschr. f. Elektrochem., 3, 70, (1896).

So bedeutend die Unterschiede in der Beschleunigung (47 gegen 34 %) auch sind, so fallen sie doch in die unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Jedenfalls ist durch die Messungen zweifellos die katalysierende Wirkung des Eisenchlorids festgestellt; für die bei der Analyse beobachtete Katalyse kommt sie aber nicht in Betracht, weil in der kurzen Zeit der Analyse messbare Mengen von HCl auch bei Gegenwart von FeCl_3 nicht zersetzt werden.

Für den weiteren Gang der Untersuchung schien es nun zunächst wichtig, festzustellen, ob auch andere Chloride eine katalysierende Wirkung auf die Reaktion zwischen Salzsäure und Permanganat hervorbringen. Versuche wurden in der gleichen Weise, wie oben für das Eisenchlorid beschrieben, ausgeführt, und es wurden stets — soweit nicht ausdrücklich anders angegeben — die gleichen Mengenverhältnisse wie oben eingehalten, insbesondere die Metallsalze immer in $\frac{1}{10}$ äquivalentnormaler Lösung zugesetzt.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass die Lösungen mit und ohne Metallzusatz zwar gleiche Konzentration in Bezug auf Cl und KMnO_4 , nicht aber in Bezug auf Wasserstoffionen haben; der Unterschied beträgt aber nur 1 %, kann also wohl vernachlässigt werden, und der Gehalt ist grösser in den langsamer reagierenden Gemischen.

Bei jeder Versuchsreihe wurden auch zwei Flaschen mit Eisenchlorid mit untersucht:

	Verbrauch an KMnO_4 , abzüglich des für die Oxalsäure berechneten	Mittel	Mehrverbrauch gegen- über den Versuchen mit Salzsäure
HCl	0.91 <i>ccm</i>		
	1.01	0.95 <i>ccm</i>	
FeCl_3 . . .	1.35		
	1.46	1.41	0.46 <i>ccm</i>
CuCl_2 . . .	0.86		
	0.89	0.88	0.07
H_2PtCl_6 . .	1.40		
	1.64	1.52 ¹⁾	0.57
HCl	1.08		
	1.00	1.04	
FeCl_3 . . .	1.41		
	1.37	1.39	0.35
HgCl_2 . . .	1.10		
	1.13	1.12	0.08
CrCl_3 . . .	3.11	3.11	2.07

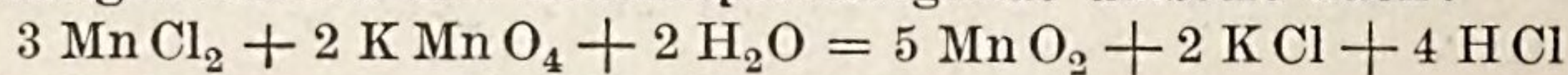
¹⁾ Die Beobachtung in der ziemlich stark gelb gefärbten Lösung war schwierig.

	Verbrauch an K Mn O ₄ , abzüglich des für die Oxalsäure berechneten	Mittel	Mehrverbrauch gegen- über den Versuchen mit Salzsäure
H Cl	1.43 <i>ccm</i>		
	1.63	1.53 <i>ccm</i>	
Fe Cl ₃	1.87		
	1.92	1.90	0.37 <i>ccm</i>
Cr Cl ₃	3.16		
	3.15	3.16	1.63
Co Cl ₂	0.17		
	0.33	0.25	
Mn Cl ₂	1.39		
	1.31	1.35 ¹⁾	
H Cl	0.57		
	0.99	0.78	
Fe Cl ₃	1.26		
	1.36	1.31	0.53
Cd Cl ₂	2.97		
	2.95	2.96	2.18
Zn Cl ₂	0.73		
	0.54	0.64	0.14
Ni Cl ₂	0.81		
	0.71	0.76	0.12

Etwas ausführlichere Versuche wurden mit Gold- und Platinsalz angestellt. Je 50 *ccm* $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure. 10 *ccm* Permanganat wurden mit wechselnden Mengen $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und $\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{H}_2\text{PtCl}_6}{2}$ bzw. $\frac{1}{10}$ n-H Au Cl₄ erwärmt, später mit 20 *ccm* Oxalsäure, die 38.10 *ccm* Permanganat entsprechen, entfärbt, und dann austitriert.

Versuchsdauer	$\frac{1}{10}$ n-H Cl	$\frac{1}{10}$ n-H Au Cl	Mehrverbrauch an K Mn O ₄ gegenüber dem von Oxalsäure verlangten
106'	40 <i>ccm</i>	0 <i>ccm</i>	1.36
	30 »	10 »	1.32
	20 »	20 »	verunglückt
	10 »	30 »	1.42
	0 »	40 »	1.62
	$\frac{1}{10}$ n-H Cl	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{H}_2\text{PtCl}_6}{2}$	
132'	40 <i>ccm</i>	0 <i>ccm</i>	1.62
	30 »	10 »	verunglückt
	20 »	20 »	2.34
	10 »	30 »	2.86
	0 »	40 »	3.28

¹⁾ In diesem Falle tritt eine merkliche Verzögerung der Reaktion ein, weil sich Manganchlorid mit Kaliumpermanganat umsetzt nach:



und das Mn O₂ langsamer mit Salzsäure reagiert.

Namentlich in der letzten Versuchsreihe zeigt sich die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Menge des Katalysators.

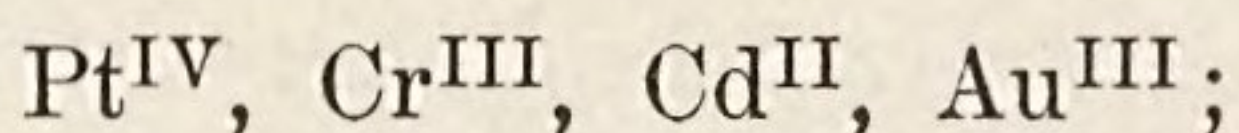
Eine weitere Versuchsreihe schloss sich hieran an, um zu prüfen, ob etwa die Platinchlorwasserstoffsäure an sich vom Kaliumpermanganat angegriffen wird. Dies ist in der That der Fall.

50 *ccm* Wasser, 9.91 *ccm* KMnO_4 und 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ n-HCl verbrauchten nach Zusatz von 20 *ccm* Oxalsäure, die 38.14 *ccm* KMnO_4 entsprachen, noch 28.14 *ccm* KMnO_4 ; wurde die Salzsäure durch die gleiche Menge äquivalenter H_2PtCl_6 -Lösung ersetzt, so stieg der Verbrauch auf 29.43, also um 1.29 *ccm*.

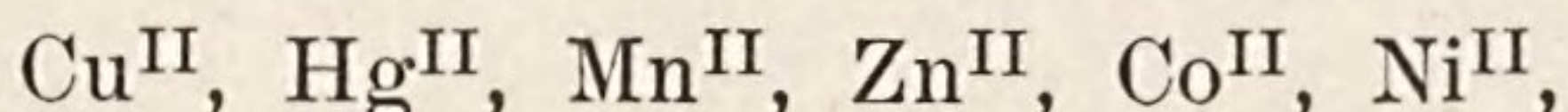
Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass die Reaktion zwischen Permanganat und Oxalsäure durch Zusatz von Platinchlorid nicht beeinträchtigt wird; 20 *ccm* Oxalsäure verbrauchten 38.15 und 38.13 *ccm* KMnO_4 und nach Zusatz von Platinchloridlösung 38.16 *ccm*.

Auf die Bedeutung der Oxydierbarkeit der Platinchlorwasserstoffsäure wird später zurückzukommen sein.

Aus den vorstehend angeführten Versuchen ergibt sich also, dass ausser Ferro- und Ferrisalzen eine katalytische Wirkung auf die Reaktion zwischen Salzsäure und Kaliumpermanganat noch ausgeübt wird von den Salzen des



nicht aber von den Salzen des



und zwar findet eine ganz besonders starke Wirkung beim Kadmiumchlorid und Chromchlorid statt.

Einer besonderen Erwähnung bedarf die Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat in allen Fällen, ausser beim Platin und Gold. Es wird also die Salzsäure vom Permanganat oxydiert, nicht aber oder vielmehr mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit vom Mangansuperoxydhydrat. Für diese letztere Reaktion dienen Gold- und Platinsalze ebenfalls als Katalysatoren, während dies auffälligerweise bei dem in der Reaktion Salzsäure-Permanganat stärker wirkenden Kadmiumchlorid nicht der Fall zu sein scheint.

Die Verhältnisse beim Kadmiumchlorid habe ich noch etwas näher untersucht und den Einfluss der Zeit festgestellt. Es wurden gleichzeitig je fünf Flaschen, wie oben beschrieben, angesetzt und nach verschiedenen Zeiten je eine mit und ohne Zusatz von Kadmiumchlorid untersucht.

Dauer des Erhitzens	100 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl, 9.91 ccm KMnO ₄		Mehrverbrauch bei CdCl ₂ -Zusatz an KMnO ₄
	9.91 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl Nach dem Entfärben mit Oxalsäure ¹⁾ noch verbraucht	9.91 ccm $\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{CdCl}_2}{2}$ Nach dem Entfärben mit Oxalsäure ¹⁾ noch verbraucht	
60'	10.94 ccm	13.32 ccm	2.38 ccm
180'	13.11	14.71	1.60
240'	13.06	14.79	1.73
305'	13.60	14.81	1.21
1290'	14.73	16.47	1.74

Sieht man von dem Versuch in Reihe 4 ab, so zeigt sich im Anfang eine bedeutend stärkere katalytische Wirkung des Kadmiumchlorids. Man wird nicht fehlgehen, wenn man dies aus dem Verlaufe zweier Reaktionen erklärt. Anfänglich wirkt HCl auf Permanganat und später hauptsächlich auf Mangansuperoxyd. Dessen Bildung ist augenscheinlich, und es muss sich bilden, auch ohne dass man es als Zwischenprodukt annimmt. Denn so wie Mangansalz sich in der Lösung gebildet hat, setzt sich dieses mit dem Permanganat zu Mangansuperoxydsalz um, das dann grösstenteils hydrolytisch zersetzt wird.

Dass dem so ist, hat schon Volhard²⁾ hervorgehoben; hier kam es besonders darauf an, zu zeigen, dass der Zusatz von Mangansalz, Hand in Hand mit der Bildung von Mangansuperoxydsalz, eine Verlangsamung der Reaktion gegenüber der Salzsäure, sei es mit oder ohne Gegenwart eines Katalysators,³⁾ hervorbringt.

Es wurden deshalb folgende Versuchsreihen angestellt:

Je 100 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl, 9.91 ccm KMnO_4				Verbrauch an KMnO_4 nach dem Entfärben
und:				
10 ccm	$\frac{1}{10}$ n-HCl	+ 5 ccm	Wasser	12.32 ccm
10 »	$\frac{1}{10}$ n-HCl	+ 5 »	Wasser	12.32 »
10 »	$\frac{1}{10}$ n-HCl	+ 5 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{MnSO}_4}{2}$	11.42 »
10 »	$\frac{1}{10}$ n-HCl	+ 5 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{MnSO}_4}{2}$	11.61 »
10 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{CdCl}_2}{2}$	+ 5 »	Wasser	12.30 »
10 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{CdCl}_2}{2}$	+ 5 »	Wasser	12.32 »
10 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{CdCl}_2}{2}$	+ 5 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{MnSO}_4}{2}$	11.88 »
10 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{CdCl}_2}{2}$	+ 5 »	$\frac{1}{10}$ n- $\frac{\text{MnSO}_4}{2}$	11.59 »

¹⁾ 9.91 ccm Oxalsäure = 19.77 ccm Permanganat.

²⁾ Lieb. Ann., 198, S. 337, (1879).

³⁾ Dessen Wirksamkeit tritt bei diesen, in der Kälte ausgeführten, Versuchen kaum hervor.

Diese Versuche sind nun noch insofern von Bedeutung, als sie die schützende Wirkung des Mangansulfats bei der Titration des Eisens in salzsaurer Lösung bestätigen und weiter zeigen, dass diese schützende Wirkung auf einer Verlangsamung der Reaktion beruht. Es wird aber hierauf noch zurückzukommen sein. Hier mögen zunächst die Ergebnisse der Versuche Platz finden, durch welche die Bedeutung der Salzsäuremenge, sowie der Einfluss des Zusatzes von Säuren und Salzen festgelegt wurde.

Einfluss von Konzentration und von Zusätzen auf die Reaktion zwischen Eisen- lösung, Permanganat und Salzsäure.

Bei den folgenden Versuchsreihen ist zunächst der Einfluss wechselnder Mengen von Schwefelsäure (1 : 4 Volum) auf die Reaktion zwischen Ferrosalz (Mohr'sches Salz) und Permanganat untersucht worden. Für jeden Versuch wurden angewendet 19.93 *ccm* $\frac{1}{10}$ n-Eisenlösung:

1. Mit 10 *ccm* H_2SO_4 :

45.29 45.36 45.39 45.32 45.30 45.33 45.36

45.32 45.34, Mittel: 45.33; $f = 0.8\text{‰}$; $F = 0.25\text{‰}$.

2. Mit 20 *ccm* H_2SO_4 :

45.26 45.33 45.28, Mittel: 45.29; $f = 1\text{‰}$; $F = 0.5\text{‰}$.

3. Mit 50 *ccm* H_2SO_4 :

45.42 45.31 45.32, Mittel: 45.35; $f = 1.3\text{‰}$; $F = 1\text{‰}$.

Die Unterschiede zwischen den drei Mittelwerten fallen in die Fehlergrenzen. Es ist der Mittelwert aus den drei einzelnen Mittelwerten 45.32 mit einer Abweichung der einzelnen Reihe von 0.8‰ .

Bei einer weiteren Versuchsreihe liess ich Eisen und Schwefelsäure in gleicher Menge, änderte aber die Menge des Wassers. Verwendet wurden: je 19.93 *ccm* Eisenlösung, 10 *ccm* Schwefelsäure und

Wasser	.	.	0	10	20	100	<i>ccm</i> , wobei verbraucht:
$KMnO_4$	.	.	45.31	45.32	45.30	45.30	»
			45.32	45.33	45.32	45.32	»
Mittel:	.	.	45.315	45.325	45.31	45.31	»

Also auch hier ist irgend eine Änderung nicht nachweisbar.

Es war nun weiter der Einfluss der Salzsäure festzustellen. In der folgenden Versuchsreihe war das Gesamtvolum stets 220 *ccm*, davon 20 *ccm* Eisenlösung, wechselnde Mengen Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure), der Rest Wasser.

1. Schwefelsäure 20 *ccm*:
42.78 42.73 42.72 42.70, Mittel: 42.73; $f < 1\text{‰}$.
2. 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ Salzsäure:
43.34 43.68 Mittel: 43.51.
3. 20 *ccm* $\frac{1}{10}$ Salzsäure:
43.37 42.94 Mittel: 43.21.
4. 30 *ccm* $\frac{1}{10}$ Salzsäure:
43.33 42.82 Mittel: 43.07.
5. 50 *ccm* $\frac{1}{10}$ Salzsäure:
43.25 42.90 43.18 42.93 43.22,
Mittel: 43.10.

In diesen Versuchsreihen zeigt sich, dass im allgemeinen zuviel Permanganat verbraucht wird; die Ergebnisse sind aber auch so unregelmässig, dass es nicht möglich ist, auf den Einfluss der Konzentration der Salzsäure zu schliessen. Erklärlich wird die Unregelmässigkeit durch die Wirksamkeit des entstehenden Chlors auf noch vorhandenes Ferrosalz. Das Chlor entweicht aus der Lösung in nicht zu regelnder Weise, sodass stets wechselnde Konzentrationen und also auch Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Cl und Fe^{II} vorliegen. Jedenfalls übt die Art des Permanganatzusatzes und das Rühren einen erheblichen Einfluss aus. In den nächsten Versuchsreihen wurden 20 *ccm* $\frac{1}{10}$ Eisenlösung und 200 *ccm* $\frac{1}{10}$ Salzsäure oxydiert und verbraucht:

1. 43.75 43.84 43.94 *ccm*;
2. 43.51 43.57 43.64 »

Der Titer des Permanganats gegen Eisen und Schwefelsäure war:
43.10 43.18 43.18, Mittel: 43.15 *ccm*.

In Reihe 1 floss das Permanganat rasch auf einen Punkt ein; erst gegen Ende wurde gerührt. Bei Reihe 2 wurde das Permanganat langsam und unter starkem Rühren zugesetzt. Da Manganoxydsalze die Chlorbildung verhindern und während der Oxydation des Eisens entstehen, kommt auch deren lokale Anhäufung jedenfalls in Betracht.

Im Anschluss hieran mögen einige Zahlen Platz finden, um zu zeigen, dass richtige Zahlen erhalten werden, wenn man mehrere Portionen nacheinander in derselben Lösung titriert, und zwar so, dass die neue Probe zur vorher austitrierten kommt. Für 20 *ccm* Eisenlösung wurden verbraucht bei Gegenwart von:

Schwefelsäure	.	.	.	42.73 <i>ccm</i>	Permanganat;
40 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ Salzsäure	43.22	»	und dann bei nochmaliger Titra-		
			tion	42.72 <i>ccm</i>	Permang.;
100 » $\frac{1}{10}$	»	43.26	»	und dann 42.82	»
100 » $\frac{1}{10}$	»	43.15	»	und dann 42.72	»

Eigentümlicherweise scheinen bei Gegenwart von grösseren Mengen von Salzsäure die Werte regelmässiger zu werden, wie folgende Reihe zeigen soll. Der Titer der Eisenlösung mit Schwefelsäure war:

42.84 42.81 42.85, Mittel: 42.83 *ccm*;

und verbraucht wurde bei Gegenwart von 100 *ccm* $\frac{1}{10}$ Salzsäure im Gesamtvolum 220 *ccm*:

43.23 43.28 43.35 43.44 43.35 *ccm*.

Nach dem Austitrieren wurden noch je 20 *ccm* Eisenlösung hinzugesetzt; die nun verbrauchten:

42.78 42.79 42.86 42.72 42.78 *ccm*,

sind also fast normale Werte.

Es sind nach den vorigen Erfahrungen stets grössere Mengen Salzsäure verwendet worden, einmal um grössere Abweichungen, dann aber auch grössere Regelmässigkeit zu erzeugen. Eine Erklärung der grösseren Regelmässigkeit könnte in der bei stärkerer Salzsäurezersetzung eintretenden Sättigung der Lösung mit Chlor und nun gleichmässiger Oxydationswirkung zu suchen sein. Die vorhandenen 220 *ccm* Flüssigkeit absorbieren bei 20° etwa 2 Volume Chlor, also etwa 1.4 g Chlor. Dies entspricht aber etwa 765 *ccm* $\frac{1}{20}$ norm. Lösung, sodass von einer auch nur annähernden Sättigung der Lösung mit Chlor gar nicht die Rede sein kann, weil bei den letzt angeführten Versuchen nur etwa 0.6 *ccm* $\frac{1}{20}$ Chlor entstehen.

Übersichtlicher gestaltet sich der Einfluss der Salzsäure in einer anderen Versuchsreihe. Hier wurde wieder in wechselnden Mengen $\frac{2}{10}$ norm. Salzsäure und Wasser zugesetzt, so zwar, dass das zu den 20 *ccm* Eisenlösung gebrachte Volum wieder 200 *ccm* betrug; aber die Salzsäuremengen waren beträchtlicher, wodurch, wie oben erwähnt, regelmässiger Werte erhalten wurden.

Eisenlösung mit:

				Mittel:
Schwefelsäure		45.09	45.01	45.09, 45.06 <i>ccm</i>
2 <i>ccm</i> $\frac{2}{10}$ norm. Salzsäure		45.36	45.34,	45.35 »
10 » $\frac{2}{10}$	»	45.59	45.65	45.68, 45.64 »
25 » $\frac{2}{10}$	»	45.68	45.55	45.57, 45.60 »
50 » $\frac{2}{10}$	»	45.74	45.76	45.74, 45.75 »
100 » $\frac{2}{10}$	»	45.87	45.99	45.88, 45.89 »
200 » $\frac{2}{10}$	»	46.00	46.38	46.20, 46.19 »

Eine Änderung, die proportional der Salzsäuremenge ist, findet augenscheinlich nicht statt. Die ersten Portionen haben offenbar die grössten Wirkungen. Dies geht auch aus der früheren Tabelle (siehe S. 90) hervor. Beide Tabellen zeigen sogar zwischen 10 und 50 *ccm* eine etwas abgeschwächte Wirkung.

Eine weitere Versuchsreihe mit noch schwächerer Salzsäure, nämlich nur 0.4 *ccm* $\frac{2}{10}$ norm. Salzsäure, auf 220 *ccm* titriertes Gesamtvolum zeigt schon fast dieselbe Verstärkung wie 2 *ccm*. Statt 45.15 bei Eisen in schwefelsaurer Lösung wurden verbraucht: 45.45 45.35 45.44 45.47, im Mittel: 45.43 *ccm* Permanganat.

Dass grössere Salzsäuremengen nur verhältnismässig wenig vermehrte Wirkung zeigen, wird besonders aus folgender Tabelle deutlich. Bei diesen stark vermehrten Salzsäuremengen tritt übrigens wieder eine bemerkenswerte Unregelmässigkeit der Einzelwerte auf.

Eisenlösung mit:

				Mittel:
Schwefelsäure		40.27	40.30	40.33, 40.30 <i>ccm</i>
200 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure	.	40.93	40.96	40.94, 40.94 »
200 » $\frac{2}{10}$	»	41.69	41.22	41.34, 41.76, 41.50 »
200 » $\frac{5}{10}$	»	41.63	42.22	42.42, 42.84 42.93, 42.28 »
200 » $\frac{1}{1}$	»	42.33	42.73	42.18, 41.86 42.12, 42.24 »
200 » $\frac{2}{1}$	»	41.73	42.80	42.18, 42.36 42.56, 42.33 »

In einigen anderen Versuchsreihen wurde das Verhältniss zwischen dem Eisen und der Salzsäure gleichbleibender Konzentration geändert, und zwar wurden Versuche mit $\frac{1}{20}$ norm., $\frac{2}{10}$ norm. und $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure gemacht. Zu 20 *ccm* Eisenlösung wurden 40 bzw. 200 *ccm* der betreffenden Salzsäure gegeben. Es entstanden so an Eisen verschieden konzentrierte Lösungen.

Eisenlösung mit:

				Mittel:
Schwefelsäure		40.97	40.97	40.99, 40.98 <i>ccm</i>
40 <i>ccm</i> $\frac{1}{20}$ norm. Salzsäure	.	41.03	41.08	41.06, 41.06 »
200 » $\frac{1}{20}$	»	41.34	41.25	41.35, 41.31 »
40 » $\frac{2}{10}$	»	41.06	41.03	41.10, 41.06 »
200 » $\frac{2}{10}$	»	41.81	41.85	41.63, 41.76 »
40 » $\frac{1}{1}$	»	41.41	41.34	41.41, 41.39 »
200 » $\frac{1}{1}$	»	42.21	42.35	42.58, 42.38 »

Permanganat.

Aus dieser Tabelle zeigt sich zunächst ein wesentlicher und für alle untersuchten Salzsäurekonzentrationen maassgebender Einfluss des Konzentrationsverhältnisses zwischen Eisen und Salzsäure. Je mehr Säure gleicher Konzentration auf dieselbe Eisenmenge verwendet wird, desto grösser der Mehrverbrauch an Chamäleonlösung. Der Mehrverbrauch hängt aber auch von der absoluten Konzentration

der Säure ab, denn er steigt bei Vermehrung der Salzsäuremengen auf das Fünffache:

bei $\frac{1}{20}$ norm. Säure	um	.	.	0.25 ccm
» $\frac{2}{10}$	»	»	.	0.70 »
» $\frac{1}{1}$	»	»	.	0.99 » Permanganat,

wiederum also, was mit den obigen Beobachtungen stimmt, in geringeren Konzentrationen verhältnismässig mehr. Dieser grössere Einfluss bei geringeren Konzentrationen von Salzsäure zeigt sich auch noch in anderer Weise sehr deutlich. Bei den Versuchen mit 200 ccm $\frac{2}{10}$ norm. Salzsäure und 40 ccm $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure ist dieselbe Salzsäuremenge vorhanden, aber im ersten Falle in geringerer Konzentration; hier beträgt der Mehrverbrauch an Chamäleon 0.78 ccm, im anderen Falle nur 0.41 ccm. Dieser Umstand zeigt beiläufig wieder, dass die katalytische Wirkung nicht besonders etwa von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt; denn in der verdünnteren Lösung ist zwar die Dissociation etwas weiter vorgeschritten, aber die Konzentration durch die Verdünnung auf $\frac{1}{5}$ gesunken.

Wie von Kessler bereits festgestellt wurde, hindert Schwefelsäure bei den vorliegenden Versuchen die Bildung von Chlor. Ich habe hierüber folgendes beobachtet.

Titer des Permanganats mit Eisen und:				Mittel:
Schwefelsäure	.	.	.	42.84 42.83 42.84, 42.84 ccm
200 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure	.	43.44	43.67	43.73, 43.61 »
200 » $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure und				
5 » Schwefelsäure 1:4 Volum	43.24	43.42	43.29,	43.52 »
200 » $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure und				
10 » Schwefelsäure	43.25	43.17	43.12,	43.18 »
200 » $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure und				
15 » Schwefelsäure	43.34	43.32	43.27,	43.31 »
200 » $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure und				
20 » Schwefelsäure	43.26	43.37	43.31.	43.31 »

Es hat also der Zusatz von Schwefelsäure thatsächlich einen einschränkenden Einfluss auf die Chlorbildung, doch vermag die Schwefelsäure die Bildung nicht ganz zu verhindern. Über eine gewisse Grenze hinaus scheint die Konzentration der Schwefelsäure ohne Einfluss zu sein. Doch ist schon die geringste Menge Schwefelsäure, die bei den vorstehenden Versuchen zur Verwendung kam, recht erheblich, denn 5 ccm Schwefelsäure 1:4 Volum entsprechen etwa 46 ccm $\frac{1}{1}$ oder 460 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Schwefelsäure. Es sind deshalb noch einige Versuche mit kleineren Konzentrationen der Säure ausgeführt worden, um zu zeigen, ob dann die Menge der Schwefelsäure einen deutlichen Einfluss hat.

Versuche mit 20 *ccm* Eisenlösung, 100 *ccm* $\frac{2}{10}$ norm. Salzsäure und 100 *ccm* Wasser, in dem wechselnde Mengen durch $\frac{1}{1}$ norm. Schwefelsäure ersetzt waren :

1. Permanganat gegen Eisenlösung und Schwefelsäure:
41.55 41.55 41.51, Mittel: 41.54 *ccm*;
2. Permanganat gegen Eisen, Salzsäure und 0 *ccm* Schwefelsäure:
42.12 42.24 42.29, Mittel: 42,22 *ccm*;
3. Permanganat gegen Eisen, Salzsäure und 5 *ccm* Schwefelsäure:
41.89 41.70 41.97, Mittel: 41.85 *ccm*;
4. Permanganat gegen Eisen, Salzsäure und 10 *ccm* Schwefelsäure:
41.82 41.72 41.86, Mittel: 41.80 *ccm*;
5. Permanganat gegen Eisen, Salzsäure und 20 *ccm* Schwefelsäure:
41.87 41.87 41.88, Mittel: 41.88 *ccm*.

Aber die Versuche zeigen nur, dass bei 5 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Schwefelsäure schon ein Maximum der Wirkung erreicht ist.

Nach Kessler haben nicht nur Schwefelsäure, sondern auch Sulfate einen hemmenden Einfluss auf die Chlorbildung.¹⁾ Ich habe eine grössere Zahl von Sulfaten untersucht und folgendes gefunden.

Alle Versuche wurden mit 20 *ccm* Eisenlösung ausgeführt unter Zusatz von 200 *ccm* Salzsäure, worin 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Sulfatlösung enthalten waren. Es wurden gemischt: 100 *ccm* $\frac{2}{10}$ norm. Salzsäure, 80 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Sulfat. Verbraucht Kaliumpermanganat:

	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Mg SO ₄	Zn SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄	Cd SO ₄
Salzsäure	44.51	44.50	44.40	44.46	45.70	45.30	45.61	43.15
und	44.49	44.51	44.49	44.47	45.45	45.30	45.82	43.16
Sulfat	44.45	44.58	44.47	44.53	45.68	45.28	45.82	43.11
Mittel:	44.48	44.53	44.45	44.49	45.61	45.29	45.75	43.14
ohne Salz-	44.26	44.26	44.26	44.26	44.82	44.82	44.82	42.85
säure-								
zusatz:								
bei Salz-	44.85	44.85	44.85	44.85	45.86	45.86	45.86	43.41
säure	45.06	45.06	45.06	45.06	46.00	46.00	46.00	43.46
allein:	44.95	44.95	44.95	44.95	46.05	46.05	46.05	43.51
Mittel:	44.95	44.95	44.95	44.95	45.97	45.97	45.97	43.46

Diese Tabelle zeigt, dass im allgemeinen die Wirkung der Sulfate eine recht gleichartige ist. Bei Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Magne-

¹⁾ Seine Versuche sind aber nicht mit äquivalenten Mengen ausgeführt und deshalb nicht übersichtlich und nicht unmittelbar vergleichbar.

siumsulfat, Zinksulfat und Ammoniumsulfat sind die Werte nahezu gleich, und entgegen Kesslers Angaben nicht geringer als bei Schwefelsäure. Eine erhebliche Abweichung findet sich beim Kadmiumsulfat, das nicht so hemmend wirkt. Man konnte gerade hier eine stärkere Hemmung erwarten, weil bei der geringen Dissociation des Kadmiumchlorids ein Teil der Salzsäure der Lösung entzogen wird,¹⁾ es ist aber zu bedenken, dass dem Kadmiumchlorid selbst in Bezug auf die Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure katalytische Wirkungen zukommen. Die andere Abweichung zeigt das Aluminiumsulfat, und hier kann man ohne Einschränkung die geringe Dissociation der Aluminiumverbindungen heranziehen, durch die eben ein Teil der Salzsäure bzw. der Chlorionen festgelegt wird.

Weiter unten werde ich zeigen, dass Aluminiumchlorid eine schwach hemmende Wirkung hat.

Die Wirkung der Sulfate an sich bleibt zunächst schwer zu verstehen. Man kann nur annehmen, dass die katalytische Wirkung nicht vom Ferroion ausgeübt wird, sondern vom nichtdissociierten Ferrochlorür, dessen Konzentration erheblich zurückgeht, wenn Sulfate und Schwefelsäure in die Lösung kommen. Es war nun auch der Einfluss der Sulfatkonzentration festzustellen. Ich gebe zunächst Zahlen mit $\frac{1}{1}$ n-Aluminium- und $\frac{1}{1}$ n-Ammoniumsulfat; die Versuche waren wie oben angeordnet.

Es wurden an Permanganat gebraucht bei:

		Salzsäure und Sulfat		Mittel	ohne HCl, ohne Sulfat	mit HCl, ohne Sulfat
Al-Sulfat	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \times 20 \text{ ccm} \\ 2 \times 20 \text{ »} \end{array} \right.$	45.30	45.30	45.28, 45.29;	44.82	$\left\{ \begin{array}{l} 45.81 \text{ ccm;} \\ 46.00 \text{ »} \end{array} \right.$
NH ₄ -Sulfat	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \times 20 \text{ »} \\ 2 \times 20 \text{ »} \\ 3 \times 20 \text{ »} \end{array} \right.$	45.70	45.45	45.68, 45.61;		$\left\{ \begin{array}{l} 46.05 \text{ »} \end{array} \right.$
		45.53	45.58	45.50, 45.54;		
		45.47	45.44	45.40, 45.44;		

Die Zahlen lassen einen Einfluss zwar deutlich erkennen, zeigen aber auch, dass dieser Einfluss allmählich stark abnimmt. Dies zeigt noch deutlicher eine Versuchsreihe mit Kadmiumsulfat.

Es wurden an Permanganat gebraucht bei:

Eisen allein	.	.	.	.	.	.	.	.	44.82	ccm;
Eisen + Salzsäure	.	.	.	.	.	.	.	.	45.81	46.00 46.05 »
» + »	+	»	+	5 ccm	$\frac{1}{1}$ n-Kadmiumsulfat					
									45.40	45.50 45.69 »
» + »	+	»	+	10	»	»			45.26	45.26 »
» + »	+	»	+	25	»	»			45.12	45.10 »
» + »	+	»	+	50	»	»			45.21	45.18 »

¹⁾ Vergl. Ostwald, Zeitschrift f. physikal. Chemie, 2, 146, (1888).

Das Ansteigen der Zahlen in der letzten Versuchsreihe scheint zu bestätigen, was oben (S. 88) über die katalysierende Wirkung des Kadmiums gesagt wurde. Der erheblich mehr hemmende Einfluss des Kadmiumsulfats in der vorstehenden Versuchsreihe gegenüber den dort mitgeteilten Zahlen beruht auf einer anderen Konzentration der Salzsäure.

Schliesslich seien noch einige Zahlen mit Zinksulfat angeführt. Unter sonst gleichen Umständen verbraucht eine salzsaure Lösung von Ferrosalzen Permanganat:

mit 4 *ccm* $\frac{1}{1}$ n. Zinksulfat 41.32 41.54 41.26, Mittel: 41.37 *ccm*;
mit 20 » $\frac{1}{1}$ n. » 41.10 40.96 41.00, Mittel: 41.02 »

Die obige Tabelle (S. 94) enthält auch einen Versuch mit Eisenammoniumalaun, der insofern bemerkenswert ist, als er eine nur sehr geringe hemmende Wirkung aufweist. Wir hatten:

Eisen allein	44.82 <i>ccm</i> ;
Eisen mit Salzsäure	45.89 »
Eisen mit Salzsäure und Aluminiumsulfat . .	45.29 »
» » » » Ammoniumsulfat . .	45.61 »

dagegen:

Eisen » » » Eisenalaun	45.75 »
--------------------------------	---------

Es gab dies Veranlassung, auch einige andere Gemische zu untersuchen, in erster Linie solche von Aluminium- und Ammoniumsulfat. Hierbei wurde gefunden, als je 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Lösung zugesetzt waren:

45.61 45.47 45.48, Mittel: 45.52 *ccm*,

während Aluminiumsulfat allein 45.29 *ccm*, Ammoniumsulfat allein 45.61 *ccm* lieferte. Es kommt also anscheinend nur die Wirkung des Ammoniumsulfats zur Geltung. Es sollte aber nach den früheren Versuchen, weil mehr Sulfat anwesend ist, eine geringere Menge Permanganat verbraucht werden, weiterhin auch weniger, weil das Aluminiumsulfat eine stärker hemmende Wirkung hat, als es im Verhältnis zu anderen Sulfaten haben sollte. Es scheinen also bei den Mischungen von Aluminium- und Ammoniumsulfat wie beim Eisenalaun noch besondere Verhältnisse obzuwalten.

Andere Versuche erstreckten sich auf Gemische von Kadmiumsulfat und Ammoniumsulfat, deren jedes einzeln in diesen Fällen

42.56 42.47 42.38 42.43, Mittel: 42.46 *ccm*

und 42.48 42.37 42.37, Mittel: 41.41 » verbrauchten.

Je 20 *ccm* beider Sulfate gaben:

42.33 42.41 42.26, Mittel: 42.27 *ccm*,

also eine Verminderung, wie solche der vermehrten Anwesenheit von Sulfaten entspricht. Eine zweite Versuchsreihe hatte das gleiche Ergebnis.

Der Zusatz von Neutralsalzen scheint überhaupt die oben bei den Sulfaten angegebene Wirkung und Ursache zu haben. So wirken auch die Acetate hemmend auf die Chlorbildung ein. Untersucht wurden: Natrium-, Baryum- und Magnesiumsalz, von denen je 20 *ccm* $\frac{1}{10}$ n-Lösung mit 20 *ccm* $\frac{1}{10}$ n-Eisenlösung, 100 *ccm* $\frac{2}{10}$ n-Salzsäure und 80 *ccm* Wasser titriert wurden.

	Eisen allein	Eisen mit Salzsäure		Eisen mit Salzsäure und Acetat		
Natriumacetat . . .	43.35	43.84	43.90	43.72	43.66	43.79
		43.92		43.70		
		Mittel: 43.89;		Mittel: 43.72		
Magnesiumacetat . . .	43.08	44.26	44.54	43.99	43.93	43.90
		44.35	44.44			
		44.61	44.32			
		Mittel: 44.42;		Mittel: 43.94		
Baryumacetat . . .	40.30	41.30	41.39	41.67	41.17	41.26
		41.52	41.52	41.02		
		Mittel: 41.43;		Mittel: 41.28 <i>ccm</i>		

Permanganat.

Da bei Gegenwart essigsaurer Salze neben Ferrisalz, wie es bei der Titration entsteht, die Lösung tiefrot wird, muss, wenn annähernd austitriert ist, die Lösung, um die Hydrolyse zurückzudrängen, stark angesäuert werden. Dies geschah mit Schwefelsäure, bei dem Baryumsalz mit Trichloressigsäure.

Hier dürfte zweckmässig ein Versuch mit Trichloressigsäure einzuschalten sein, die ähnlich wie Schwefelsäure hemmend wirkt, nur vielleicht etwas schwächer. Zur Verwendung kam: 20 *ccm* $\frac{2}{10}$ n-Trichloressigsäure und 20 bzw. 10 *ccm* $\frac{3}{10}$ n-Schwefelsäure. Verbraucht wurden Kubikcentimeter Permanganat:

Eisen allein	40.30 <i>ccm</i> ;
Eisen mit 200 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure	} 41.30 41.39 41.52 41.52, Mittel: 41.43 »
Eisen mit 220 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n-Salzs. u. 20 <i>ccm</i> $\frac{2}{10}$ n-Trichloressigs.	} 40.99 41.25 41.00 41.10, Mittel: 41.09 »
Eisen mit 200 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n-Salzs. u. 20 <i>ccm</i> $\frac{3}{10}$ n-Schwefelsäure	} 40.84 41.06 40.70 40.71, Mittel: 40.77 »
Eisen mit 200 <i>ccm</i> $\frac{1}{10}$ n-Salzs. u. 10 <i>ccm</i> $\frac{3}{10}$ n-Schwefelsäure	} 40.65 40.73 40.74, Mittel: 40.71 »

Trichlorsessigsäures Baryum verhält sich insofern anders als Sulfate, weil nicht eine Hemmung, sondern eine Beschleunigung der Chlorbildung erfolgt. Ich verbrauchte an Kaliumpermanganat:

bei Eisen allein Mittel: 41.94 *ccm*;
 bei Eisen mit Salzsäure . . 42.73 43.16 43.15, Mittel: 43.01 »
 bei Eisen mit Salzsäure und Baryumtrichloracetat:
 43.59 43.52 43.45 43.66, Mittel: 43.55 »

Ich werde auf diesen Fall später zurückkommen.

Der Vollständigkeit halber, aber ohne besondere Erwartung untersuchte ich dann den Einfluss einiger Chloride, kam aber dabei zu ganz bemerkenswerten Ergebnissen. Zunächst führe ich tabellarisch die Erfolge bei Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Zinkchlorid, Kadmiumchlorid und Aluminiumchlorid an; sie bieten nichts auffälliges. Titriert wurde eine $\frac{1}{10}$ n-Eisenlösung unter Zusatz von 100 *ccm* $\frac{2}{10}$ n-Salzsäure, 80 *ccm* Wasser und 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Chloridlösung:

	Na Cl	Cd Cl ₂	NH ₄ Cl	K Cl	Ca Cl ₂	Sr Cl ₂	Zn Cl ₂	Al Cl ₃	Sr Cl ₂
Eisen allein	41.25		43.44	43.44	43.35	43.08	41.94	43.08	43.08
Eisen und Salzsäure	41.76	41.76	44.28	44.28	43.84	44.26	42.73	44.26	44.26
	41.69	41.69	44.04	44.04	43.90	44.54	43.16	44.54	44.54
	41.87	41.87	44.07	44.07	43.92	44.35	43.15	44.35	44.35
			44.30			44.44		44.44	44.44
						44.61		44.61	44.61
						44.32		44.32	44.32
Mittel:	41.77	41.77	44.17	44.17	43.89	44.42	43.01	44.42	44.42
Eisen mit Salzsäure u. Chlorid	42.08	42.02	44.72	44.37	44.26	44.62	42.97	44.11	44.49
	42.03	41.99	44.87	44.38	44.32	44.62	42.90	44.03	44.28
	42.12	42.22	44.84	44.25	44.15	44.20	43.03	44.12	44.72
		42.18			44.24				44.65
Mittel:	42.08	42.10	44.81	44.33	44.42	44.25	42.97	44.09	44.53

Durchschnittlich bewirkt der Zusatz von Chlorid eine geringe Beschleunigung der Chlorausscheidung; erheblich wird diese bei Ammoniumchlorid und merklich verlangsamt bei Aluminiumchlorid. Ein ganz wesentlicher Mehrverbrauch von Permanganat findet nur bei Baryumchlorid und möglicherweise bei Magnesiumchlorid statt. Bezüglich des Magnesiumchlorids habe ich zuweilen verschiedene Resultate erhalten, trotzdem ich unter anscheinend gleichen Bedingungen arbeitete. So fand ich z. B., während Eisen allein 42.26 *ccm*, Eisen mit Salzsäure 43.22 *ccm* ($\pm 2\%$) verbrauchte, nach Zusatz von 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Magnesiumchlorid 44.99, 45.29 und 45.12 *ccm* Kaliumpermanganat, im Mittel: 45.13 *ccm*; bei einem anderen Präparat aber: 43.17, 43.41, 43.39, im Mittel: 43.32 *ccm*,

mithin kaum eine Steigerung gegenüber der Salzsäure allein; dagegen für ein drittes Präparat: 45.06, 45.26, 45.15, also im Mittel: 45.16 *ccm*.

Ich führe eine neue Versuchsreihe mit wechselnden Mengen $\frac{1}{1}$ n-Magnesiumchloridlösung an:

Eisenchlorid allein unter Manganzusatz: 39.92 *ccm*;

Eisenchlorid mit Salzsäure: 40.92 *ccm* ($\pm 3\text{‰}$);

Eisenchlorid mit Salzsäure und 10 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Magnesiumchlorid:

42.00 41.79 42.11 42.04, Mittel: 41.99 *ccm*;

desgl. mit 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Magnesiumchlorid:

41.38 42.56 42.34 43.11 42.87, Mittel: 42.52 »

desgl. mit 30 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Magnesiumchlorid:

43.27 43.36 43.46, Mittel: 43.36 »

desgl. mit 30 *ccm* $\frac{1}{1}$ n-Magnesiumchlorid und 20 *ccm* Mangansulfat:

39.74 39.88 39.94 39.99, Mittel: 39.89 *ccm*.

Es findet also eine gewaltige Steigerung der Chlorentwicklung statt, und zwar wirkt das Magnesiumchlorid an sich als Katalysator und bewirkt nicht etwa nur eine Steigerung der Wirksamkeit des Eisens. Denn auch die Titration der Oxalsäure bei Gegenwart von Salzsäure liefert zuweilen zu hohe Werte, wenn Magnesiumchlorid zugegen ist. Ich verbrauchte an Permanganat bei:

Oxalsäure und Schwefelsäure:

41.34 41.30 41.40, Mittel: 41.35 *ccm*;

Oxalsäure und Salzsäure:

41.45 41.44 41.39, Mittel: 41.43 »

Oxalsäure, Salzsäure und 10 *ccm* Magnesiumchlorid:

41.64 41.62 41.80 41.74, Mittel: 41.70 *ccm*;

Oxalsäure, Salzsäure und 30 *ccm* Magnesiumchlorid:

42.05 41.97, Mittel: 42.01 *ccm*.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurden verbraucht:

Oxalsäure und Salzsäure:

44.82 44.90 44.86, Mittel: 44.86 *ccm*;

Oxalsäure, Salzsäure und 20 *ccm* Magnesiumchlorid:

45.01 44.93 44.85, Mittel: 44.93 *ccm*;

Oxalsäure, Salzsäure und 20 *ccm* Magnesiumchlorid (anderes Präparat):

45.00 44.84 44.90, Mittel: 44.91 *ccm*.

Hier war also jede Wirkung ausgeblieben. Jedenfalls scheint bei Titration von Salzsäure und Oxalsäure, also in der Wärme, die katalytische Kraft des Magnesiumchlorids geringer.

Noch viel beträchtlicher, aber auch zum Teil recht schwankend, sind die Unterschiede bei Baryumchlorid, wie folgende Versuchsreihen zeigen :

1.

Eisenchlorür mit 200 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure:
 40.16 40.03 40.18, Mittel: 40.12 *ccm*;
 desgl. mit noch 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Baryumchlorid:
 46.94 48.46 48.42, Mittel: 47.94 *ccm*.

2.

Eisenchlorür mit Mangan titriert:
 39.55 39.50 39.45, Mittel: 39.50 *ccm*;
 Eisenchlorür mit Salzsäure:
 40.23 40.09 40.15, Mittel: 40.16 »
 Eisenchlorür mit 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Baryumchlorid:
 41.53 40.96 40.73, Mittel: 41.07 »
 Eisenchlorür mit 20 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Baryumchlorid:
 47.42 47.44 47.25, Mittel: 47.37 »
 Eisenchlorür mit 20 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Baryumchlorid und 10 *ccm*
 Manganchlorid:
 40.70 40.99 40.28 40.58, Mittel: 40.85 *ccm*.

3.

Eisenchlorür mit Salzsäure:
 43.32 43.16 43.36, Mittel: 43.28 *ccm*;
 desgl. mit 10 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Baryumchlorid:
 46.20 46.70 46.92 46.58 46.88, Mittel: 46.66 »
 desgl. mit 40 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Baryumchlorid:
 53.59 53.08 55.17, Mittel: 54.60 »

4.

Eisen allein:
 41.88 41.98 41.96, Mittel: 41.94 *ccm*;
 Eisenchlorür mit Salzsäure:
 42.73 43.16 43.15, Mittel: 43.01 »
 desgl. mit 20 *ccm* $\frac{1}{1}$ Baryumchlorid:
 49.31 49.11 49.28, Mittel: 49.23 »

Auch hier ist die Gegenwart von Eisensalz nicht erforderlich; die katalytische Zersetzung der Salzsäure erfolgt auch, wenn Oxalsäure titriert wird. Es verbrauchten:

Oxalsaures Natrium mit Salzsäure:
 41.45 41.44 41.39, Mittel: 41.43 *ccm*;
 desgl. mit 40 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Baryumchlorid:
 55.95 56.52, Mittel: 56.23 »

Dieser Versuch zeigt gleichzeitig, dass die Wärme nicht, wie das beim Magnesiumchlorid der Fall ist, die katalytische Kraft schwächt.

Aber auch ohne dass ein anderer Stoff gleichzeitig oxydiert wird, übt das Chlorbaryum seine katalytische Wirkung aus, wie sich aus den Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Permanganat und Salzsäure ergibt. Mischte man z. B. je 50 *ccm* $\frac{2}{1}$ norm. Salzsäure einmal mit 50 *ccm* Wasser, das andere Mal mit 50 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Baryumchlorid und setzte je 5 *ccm* $\frac{1}{20}$ Kaliumpermanganat zu, so war im letzten Falle nach 50' Entfärbung eingetreten, im anderen Falle wurde der Versuch nach 94' abgebrochen, ohne dass Entfärbung eingetreten war.

Bei einem anderen Versuche wurden je 100 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure mit je 20 *ccm* Permanganat versetzt und dann mit 50 *ccm* Baryumchlorid bez. Wasser versetzt. Nach 30' wurde mit Eisenlösung entfärbt und austitriert. Es war zersetzt von 20 *ccm* Kaliumpermanganat durch Salzsäure bei Gegenwart von Baryumchlorid 2.78 *ccm*, sonst 0.72 *ccm*, also 13.9 % beziehentlich 3.6 %.

Diese Verhältnisse bedürfen zweifellos einer genaueren Untersuchung, umso mehr als es scheint, dass, wenn eine andere Oxydation in der Lösung verläuft, noch andere Reaktionsbeschleunigungen auftreten. Denn wenn in der oben erwähnten Salzsäure zuerst Eisen gelöst wird und dann bei Gegenwart von Chlorbaryum titriert wird, so setzen sich in der kurzen Versuchsdauer weit grössere Mengen Permanganat mit Salzsäure um. Unter diesem Gesichtspunkte ist auch der Versuch mit Baryumtrichloracetat (S. 98) zu beurteilen.

Beiläufig mag hier erwähnt sein, dass ein Zusatz von Chlorbaryum die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat stark katalytisch beeinflusst, schon in der Kälte tritt Entfärbung ein. Anders beim Magnesium, wo eine ganz auffallende Reaktionsverlangsamung auftritt. In beiden Fällen spielen zweifellos komplexe Oxalate eine Rolle und soll auch über diese Frage demnächst eine besondere Untersuchung begonnen werden.

Veranlasst durch geringe Trübungen der Lösungen habe ich die Ursache des Mehrverbrauchs an Permanganat bei der Titration in Gegenwart von Erdalkalichlorid, insbesondere von Chlorbaryum, zuerst in der Bildung von Salzen des Mangansuperoxyds gesucht, auf die besonders Volhard¹⁾ in seiner Untersuchung über die Bestimmung des Mangans mit Permanganat hingewiesen hat. Zweifellos bildet sich bei jeder Titration vorübergehend Mangansuperoxyd, und bei gleichzeitiger Gegenwart von Erdalkalisalz könnten die oben

¹⁾ Lieb. Annal., 198, 321, (1879).

erwähnten Verbindungen, z. B. $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4$ (Ba_2), entstehen, ausfallen und so zu grösserem Manganatverbrauch Anlass geben. Auch für die Verhinderung dieser Wirkung durch stark überschüssiges Manganosalz könnte man eine Erklärung darin sehen, dass sich zuerst das zweiwertige Mangan mit dem Superoxyd verbindet und, colloid gelöst bleibend, weiter reduziert wird. Gegen derartige Deutungsversuche scheint mir aber vor allem zu sprechen, dass es mir nicht gelang, unter den Bedingungen der Analyse die erwünschten Verbindungen zu isolieren. Die erwähnten Trübungen wurden in grossen Portionen Flüssigkeiten hervorgerufen, sodass eine Prüfung auf Mangan möglich war. Sie blieb aber erfolglos, und darf man die Trübung wohl als schwefelsaures Baryum betrachten, für das die Schwefelsäure aus dem Permanganate stammte. Gegen die obige Erklärungsweise spricht auch das Ausbleiben der Erscheinung bei anderen Baryumsalzen, so beim Baryumacetat (s. S. 97), und das schwache Auftreten beim Trichloracetat (s. S. 98). Auch das Magnesiumsulfat zeigt keine beschleunigende Wirkung, sondern verhält sich wie die anderen Sulfate. Man wird deshalb vermutlich mit einer Erscheinung rechnen müssen, die der bei Eisenchlorür entspricht und voraussichtlich zum Teil von dem nicht dissociierten Anteil des betreffenden Chlorids abhängig ist.

Weshalb die Gegenwart von Baryumchlorid die katalytische Wirksamkeit des Ferrosalzes so sehr vermehrt, muss, wie erwähnt, durch eine besondere Untersuchung festgestellt werden. So viel steht zunächst fest: die mögliche Bildung einer Baryumchlorwasserstoffsäure reicht nicht zur Erklärung aus. Denn das Chlorbaryum katalysiert zwar in der Reaktion Kaliumpermanganat-Salzsäure, aber nur unbedeutend, und diese Wirkung könnte sich zu der des Ferrosalzes nur addieren. Es muss also noch etwas anderes vorgehen, und hierfür lässt sich als Leitfaden bei der späteren Untersuchung folgendes sagen: Kaliumpermanganat bildet mit Baryumsalzen Baryumsuperoxyd. Nachgewiesen ist diese Bildung für Wasserstoffsuperoxyd,¹⁾ sowie Luft²⁾ und Baryumsalz, sie muss also mit Notwendigkeit eintreten bei der Anwendung eines jeden anderen Oxydationsmittels mit höherem Potential, was ja beim Kaliumpermanganat vorhanden ist. Damit sind aber sofort die Bedingungen für eine »Pseudokatalyse« (S. 123) gegeben, wenn die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten: Permanganat-Baryumsalz und Baryumsuperoxyd-Reduktionsmittel grösser sind als die Geschwindigkeit: Permanganat-Reduktionsmittel. Auch dass die Steigerung der Wirkung des Eisensalzes bei Zusatz von Baryumsalz

¹⁾ Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. II, 2, 335, (1894), Stuttg. Enke.

²⁾ Saussure, Annal. de chimie et phys., 44, 23, (1841).

grösser ist als nach der Wirkung bei der Reaktion: Permanganat-Salzsäure erwartet werden kann, wird verständlich. Denn bei dieser Reaktion handelt es sich um die Umsatzvermehrung durch die Nebenreaktion: Baryumsúperoxyd - Salzsäure; im anderen Falle um die aller Wahrscheinlichkeit nach rascher verlaufende Nebenreaktion: Baryumsuperoxyd-Ferrochlorwasserstoff.

Hierüber wird aber, wie schon gesagt, noch eine besondere Untersuchung ausgeführt werden müssen. Soviel habe ich aber bereits festgestellt: das Kaliumpermanganat wirkt thatsächlich oxydierend auf Chlorbaryum ein. Mischt man Permanganat einmal mit Wasser, das andere Mal mit dem gleichen Volum $\frac{1}{1}$ normaler Chlorbaryumlösung, so kann man im Wolf'schen Kolorimeter zweifellos erkennen, dass die Baryum enthaltende Lösung einen rotbraunen Farbton annimmt, der nur von einer Reduktion des Kaliumpermanganats herrühren kann.

Zum Schlusse dieses Abschnittes ist dann noch von dem Einflusse der Mangansalze auf die Titration des Eisens mit Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure zu sprechen. Praktisch, aber unbewusst ist dieser Einfluss schon von Fresenius benutzt worden, wie oben (siehe S. 78) gezeigt wurde. Direkt empfohlen hat den Manganzusatz zuerst Kessler.¹⁾ Da aber Fresenius diese Mitteilung ignorierte und nicht in sein Lehrbuch aufnahm, kam sie in Vergessenheit, sodass Cl. Zimmermann²⁾ die Beobachtung von neuem machte, worauf dann Kessler³⁾ seine Priorität wahrte. Merkwürdigerweise wurde auch jetzt nicht die prinzipielle Übereinstimmung der Verfahren nach Fresenius und Kessler festgestellt.

Kessler hat die Abhängigkeit der Wirksamkeit des Mangans von dessen Menge festgestellt, auch schon gefunden, dass Manganchlorid weniger gut wirkt als das Sulfat, was Zimmerman bestätigt und was auch die nachstehenden Zahlen zeigen:

Eisen mit Schwefelsäure:

42.01 42.03 42.08, Mittel: 42.04 *ccm*;

Eisen mit Salzsäure:

42.72 42.76 42.65 42.73, Mittel: 42.71 »

desgl. mit 1 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Mangansulfat:

42.23 42.24 42.29 42.26, Mittel: 42.25 »

desgl. mit 2 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Mangansulfat:

42.36 42.12 42.14 42.21, Mittel: 42.21 »

¹⁾ Poggendorf Annal., 118, 48; 119, 225, 226, (1863).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 14, 779, (1881); Lieb. Annal., 213, 307, (1882).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., 21, 381, (1882).

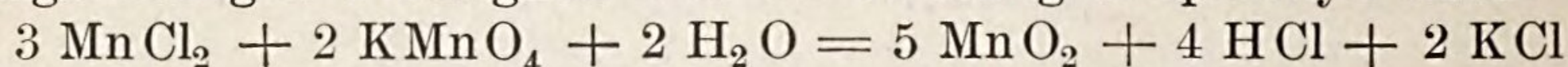
Eisen mit 4 <i>ccm</i> $\frac{1}{1}$ norm. Mangansulfat:	
42.00 42.07 42.05,	Mittel: 42.04 <i>ccm</i>
desgl. mit 10 <i>ccm</i> $\frac{1}{1}$ norm. Mangansulfat:	
42.03 42.10 42.15 42.03,	Mittel: 42.08 »
Eisen mit Schwefelsäure:	
42.84 42.88 42.85,	Mittel: 42.86 »
Eisen mit Salzsäure:	
43.61 43.57 43.54,	Mittel: 43.57 »
desgl. mit 4 <i>ccm</i> $\frac{1}{1}$ norm. Manganchlorid:	
43.16 43.15 43.12,	Mittel: 43.14 »
desgl. mit 10 <i>ccm</i> $\frac{1}{1}$ norm. Manganchlorid:	
42.99 43.06 43.05,	Mittel: 43.03 »
desgl. mit 20 <i>ccm</i> $\frac{1}{1}$ norm. Manganchlorid:	
43.06 43.11 43.08,	Mittel: 43.08 »

Es scheint sogar, als ob eine vollständige Zurückdrängung durch Manganchlorid nicht möglich ist. Es ist dies leicht erklärlich, denn mit der Manganchloridlösung werden ganz erhebliche Mengen Chlor eingebracht; eine 20 %ige Lösung ist doppelt normal.

Was die nötige Menge Mangansalz betrifft, so schreibt Zimmermann 20 *ccm* einer 20 %igen Lösung vor, das sind 36 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Mangansulfatlösung. In obigen Versuchen genügten schon 4 *ccm*, als 200 *ccm* $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure verwendet wurden. Jedenfalls wird man nach den Zimmermann'schen Vorschriften auf alle Fälle richtig gehen.

Zimmermann giebt auch eine Erklärung für die Schutzwirkung des Mangans und, darin eingeschlossen, eine für die Zersetzung der Salzsäure bei Gegenwart von Eisen allein. Er glaubt, die Einwirkung von Permanganat auf Ferrosalz sei so heftig, dass zunächst ein Superoxyd entstehe, das seinerseits die Salzsäure oxydiere. Bei Manganzusatz bildet sich Mangansuperoxyd und oxydiert dann das Eisen. Stillschweigend wird vorausgesetzt, dass Mangansuperoxyd die Salzsäure nicht oxydiert.

In dieser Erklärung ist soviel richtig, dass in einer stark manganhaltigen Flüssigkeit sich sofort Mangansuperoxyd nach:



bilden muss. Und zwar erfolgt diese Reduktion des Permanganats, wie man an jeder Titration beobachten kann, so ausserordentlich rasch, dass man dann eigentlich nicht mit Permanganat, sondern mit Superoxyd titriert. Die Reaktionen dieses Körpers verlaufen aber langsamer, wohl entsprechend seinem niederen Potentiale.¹⁾

¹⁾ Bancroft, Zeitschrift f. physik. Chemie, 10, 394, (1892).

Eine Oxydation der Salzsäure kann eigentlich nicht stattfinden, weil $\text{Mn}(\text{OH})_4$ mit Salzsäure MnCl_4 bildet, aber dieses giebt leicht Chlor ab, leichter erfahrungsgemäss, als das Mangansuperoxydsulfat Sauerstoff. Dies kann erklären, warum das Sulfat besseren Schutz verleiht als das Chlorid, denn dann wird eine verhältnismässig viel geringere Menge Tetrachlorid gebildet. Auf einen anderen in Betracht kommenden Punkt komme ich später zu sprechen.

Theoretisches.

Unter den vorstehend besprochenen Versuchen ist einer, der einer näheren Besprechung bedarf; er betrifft das Verhalten des Platinchlorids. Wir sehen zunächst, dass die Platinchlorwasserstoffsäure eine katalytische Zerlegung der Salzsäure durch Permanganat zu verursachen scheint, wir sehen aber wieder, dass die Säure an sich durch Permanganat oxydiert wird, und zwar mit grösserer Geschwindigkeit als Salzsäure selbst. Man könnte deshalb annehmen, dass der Mehrverbrauch von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Platinchlorwasserstoffsäure lediglich durch diese selbst verursacht wird, d. h. dass eine katalytische Wirkung nicht ausgeübt wird. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, musste Salzsäure und Platinchlorid einerseits und Salzsäure andererseits mit hinreichend viel Permanganat so lange erwärmt werden, dass der Mehrverbrauch an Permanganat beim schliesslichen Austitrieren in der platinhaltigen Lösung grösser war als er infolge der Oxydation der Platinchlorwasserstoffsäure vorauszusehen war. Es wurden deshalb je 100 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure, 200 *ccm* $\frac{1}{20}$ norm. Kaliumpermanganat und 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure, bzw. Platinchlorwasserstoffsäure erhitzt, bis in der platinhaltigen Lösung Entfärbung eingetreten war. Reduziert wurde dann völlig mit 110 *ccm* Eisenlösung, entsprechend 202.8 *ccm* Kaliumpermanganat.¹⁾ Es wurde nun noch verbraucht: 11.80 bzw. 116.86 *ccm* Permanganat, mithin im Ganzen: 211.80

¹⁾ Die Titration der Eisenlösung mit Permanganat ergab für 10 *ccm* Eisenlösung:

36.88 36.86 36.90, Mittel: 36.88 *ccm* Permanganat.

Es wurde ausserdem festgestellt, ob die Gegenwart von Platinchlorwasserstoffsäure irgend einen Einfluss auf diese Titration hat, und es wurde deshalb 10 *ccm* Eisenlösung mit 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ norm. Platinlösung zusammen titriert. Gefunden wurde:

36.90 37.01 36.90, Mittel: 36.96 *ccm*,

also ein Mehrverbrauch gegen 36.88 *ccm*, der nicht nennenswert ist und bei den obigen Versuchen in die Versuchsfehler fällt. Erklärlich wird der Mehrverbrauch ohne weiteres aus der tiefgelben Farbe der Lösung, die die Beobachtung der Endreaktion erschwert.

bezw. 316.86 *ccm* und nach Abzug von je 202.80 für die Eisenlösung: 9.00 bzw. 114.06 *ccm*. Hiernach hat eine mehrfache Erneuerung der Platinchlorwasserstoffsäure stattgefunden.

Gegen die Versuche mit Platinchlorwasserstoffsäure konnte eingewendet werden, dass die Verbindung salpetrige Säure enthielt, die katalytisch wirken könnte, und ähnliches mehr. Es war deshalb angebracht, die Versuche mit Kaliumplatinchlorid zu wiederholen. Beschickt wurden zwei Flaschen mit je 0.243 g K_2PtCl_6 (entsprechend 10 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Lösung), 100 *ccm* Wasser, 50 *ccm* $\frac{1}{20}$ norm. Kaliumpermanganat, und die eine Portion mit 1 *ccm* Wasser, die andere mit 1 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Schwefelsäure versetzt. Abgebrochen wurde der Versuch mit 25 *ccm* Oxalsäure, die 60 *ccm* Permanganat entsprechen, und dann noch 7.8 bzw. 27.40 *ccm* Permanganat verbraucht, also in der angesäuerten Lösung mehr: 19.6 *ccm*, das ist ungefähr die für Platinchlorwasserstoffsäure berechnete Menge. Durch diesen Versuch scheint mir auch ausgeschlossen, dass das Ion $PtCl_6$ der Katalysator war, wie mir gesprächsweise als möglich hingestellt wurde.

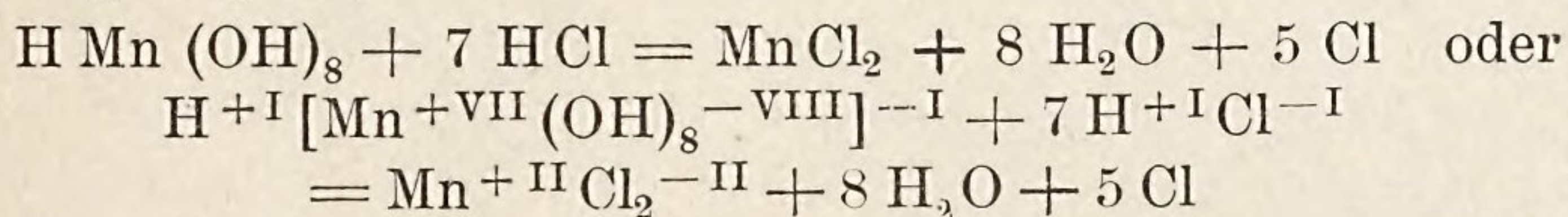
Hervorheben möchte ich noch den geringeren Verbrauch an Permanganat als er für die vorhandene Oxalsäure berechnet ist, nämlich nur 57.82 *ccm*, statt 60 *ccm*. Bei dem Abbrechen des Versuchs, das in der Wärme in angesäuerter Lösung geschieht und einige Zeit erfordert bis zur Lösung des ausgeschiedenen Braunsteins, wird, wie auch durch besondere Versuche gezeigt wurde, etwas Oxalsäure durch Platinchlorid bzw. durch die Platinchlorwasserstoffsäure zersetzt, was, wie oben hervorgehoben wurde, während des Verlaufs der Analyse nicht der Fall ist. Der Versuch wurde wiederholt und mit 31.02 *ccm* Tetroxalatlösung, entsprechend 57.01 *ccm* Permanganat, abgebrochen. Verbraucht wurden dann noch 4.86 *ccm*, bzw. 30.66 *ccm* Permanganat, also 25.80 *ccm* mehr. Auch hier ist im ersten Falle statt 57.01 nur 54.86 *ccm*, also 2.15 *ccm* weniger Permanganat verbraucht worden, als für die Oxalsäure verlangt wird.

Ich erwähne noch einen Versuch mit 50.0 *ccm* Permanganat, 100 *ccm* Wasser und je 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure bzw. $\frac{1}{10}$ norm. Platinchlorwasserstoffsäure, die mit 30 *ccm* Eisenlösung, entsprechend 55.46 *ccm* Permanganat, abgebrochen wurde. Verbraucht wurde mehr als dieses an Permanganat: 8.14 *ccm*, bzw. 30.24 *ccm*, also bei der Platinchlorwasserstoffsäure ungefähr das berechnete, nämlich 22.10 *ccm* mehr. Aber der wirkliche Mehrverbrauch ist 10 % stärker als der berechnete.

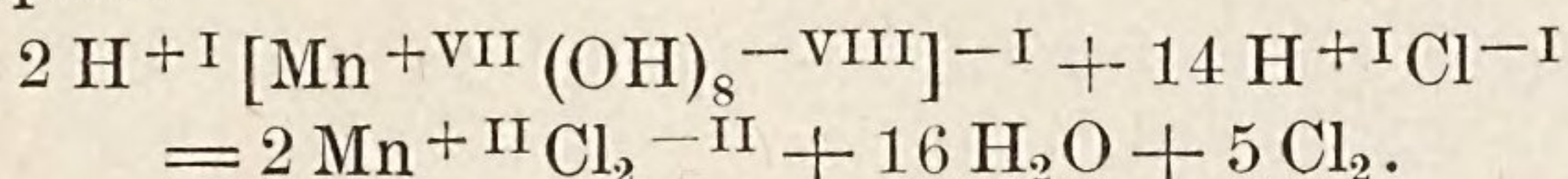
Für die weitere Betrachtung scheint es nun notwendig, zunächst die Reaktion zwischen Permanganat und irgend einem sauren Re-

duktionsmittel möglichst zu zerlegen und zu überlegen, welche Faktoren auf die Geschwindigkeit des Vorganges irgend einen Einfluss ausüben können. Dass dies bei Masse und demnach bei Konzentration der Fall, ist bekannt; wir betrachten hier lediglich den Vorgang bei gleichen Konzentrationen.

Bei der Oxydation beispielsweise der Salzsäure wird Wasser gebildet, Manganionen geben positive Wertigkeiten ab und Chlorionen ebenso viele negative Wertigkeiten. Wir haben, der Le Blanc'schen¹⁾ Anschauung folgend,



oder verdoppelt:



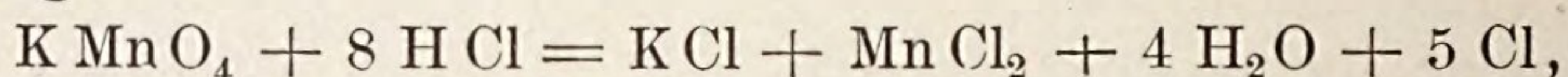
Die Geschwindigkeit des Vorganges muss nun offenbar abhängen von dem Unterschied der Geschwindigkeiten, mit der die Ionen entladen werden. Nehmen wir stets dasselbe Oxydationsmittel (KMnO_4) und verschiedene Reduktionsmittel (H Cl , H Br , H J), so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sicher ab von der Geschwindigkeit, mit der die negativen Ionen Cl^{-I} , Br^{-I} , J^{-I} entladen werden, eine Geschwindigkeit, die zweifellos in nächster Beziehung zu der Haftenergie Le Blanc's steht. Dieser²⁾ hat auch bereits darauf hingewiesen, dass die Zersetzlichkeit der Halogenwasserstoffsäuren in derselben Reihenfolge wächst, wie ihre Zersetzungsspannung abnimmt. Die Frage, wie ein Einfluss des Katalysators auf die Zersetzung z. B. der Salzsäure möglich ist, spitzt sich also dahin zu: welchen Einfluss auf die Zersetzungsspannung kann der Katalysator ausüben?

Aus den Untersuchungen Le Blanc's, sowie aus denen von Nernst über die Lösungstension wissen wir nun, dass Lösungstension und die ihr inverse Haftenergie in erster Linie von der Konzentration der betreffenden Ionen beeinflusst werden, sonst aber eine Konstante vorstellen, die ausserdem noch von der Temperatur abhängt. In diesen Beziehungen kann der Katalysator keinen oder wenigstens keinen nennenswerten Einfluss ausüben, da neben Cd Cl_2 z. B. stets die äquivalente Menge H Cl zugesetzt wurde. Es bleibt also die Annahme, der Katalysator bewirke eine Änderung des Potentials der betreffenden Ionen, auf Grund ganz neuer noch unbekannter Verhältnisse. Ehe man sich zu dieser Annahme entschliesst und Hypothesen aufstellt über die Natur dieses Einflusses,

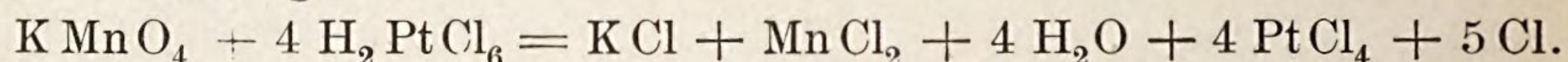
¹⁾ Elektrochemie, S. 221, Leipzig, Leiner, 1896.

²⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie, 8, 320, (1891).

möchte aber doch die Frage nahe liegen, ob nicht der Katalysator mit der Salzsäure eine Verbindung bilden kann, die durch Permanganat unter Bildung von Chlor und Rückbildung des Katalysators oxydiert wird, und zwar mit grösserer Geschwindigkeit als die Salzsäure. Dieser Fall liegt aber thatsächlich beim Platinchlorid vor. Die Verbindung PtCl_4 vereinigt sich mit Salzsäure zu Platinchlorwasserstoffsäure; diese wird durch Permanganat unter Bildung von Chlor und Rückbildung von PtCl_4 , das mit der Salzsäure wieder Platinchlorwasserstoffsäure liefert, oxydiert, und da die Bildung von Chlor auf diesem Wege rascher vor sich geht als aus Salzsäure selbst, so haben wir anscheinend eine Katalyse in aller Form. In diesem Beispiele liegt aber offenbar eine Katalyse im Ostwald'schen Sinne nicht vor. Wohl haben wir einen grösseren Verbrauch der ursprünglichen Verbindungen — Salzsäure und Permanganat — sowie eine grössere Bildung von Wasser und Chlor, wohl auch bleibt die Menge des Katalysators unverändert, aber der grössere Umsatz erfolgt nicht mit beschleunigter Geschwindigkeit nach der Gleichung:



sondern durch den gleichzeitigen Verlauf einer neuen Reaktion nach der Gleichung:



Wie PtCl_4 vermag sich auch AuCl_3 mit Salzsäure in wässriger Lösung zur Goldchlorwasserstoffsäure vereinigen; durch die Untersuchungen von Le Blanc und Noyes¹⁾ wissen wir entsprechendes von dem Quecksilberchlorid. Während aber Goldchlorid als Katalysator auf die Reaktion Salzsäure-Permanganat einwirkt, ist dies beim Quecksilberchlorid nicht der Fall. Offenbar ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Permanganat und der Salzsäure merklich kleiner als die zwischen Permanganat und Goldchlorwasserstoffsäure, aber bedeutend grösser als die zwischen Permanganat und Quecksilberchlorwasserstoffsäure. Wir werden eine Abhängigkeit dieser Reaktionsgeschwindigkeit von der Zersetzungsspannung annehmen dürfen; eine genaue Feststellung aber und eine Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Zersetzungsspannung der komplexen Ionen und anderen Funktionen der sie konstituierenden Ionen muss das Ziel einer besonderen Untersuchung sein.

Als wahrscheinlich kann aber hingestellt werden, dass ein Metallchlorid dann als Katalysator für die Reaktion: Salzsäure-Permanganat wirkt, wenn

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie, 6, 389, (1890).

1. es mit Salzsäure in Lösung eine Metallchlorwasserstoffsäure zu bilden vermag,
2. die so gebildete Metallchlorwasserstoffsäure durch Permanganat rascher oxydiert wird als Salzsäure selbst.

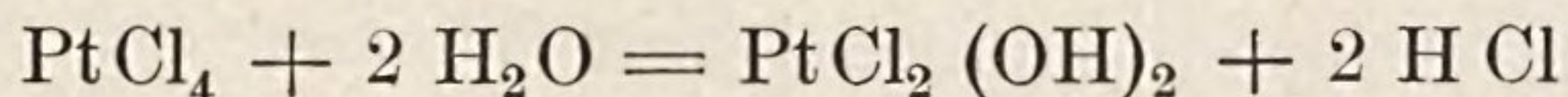
Versuche, im einzelnen Belege hierfür zu bringen, sollen weiterhin mitgeteilt werden; zunächst möchte ich auf einige bekannte That-
sachen hinweisen, die für meine Annahme sprechen.

Ausser der Gold-, Platin- und Quecksilberchlorwasserstoffsäure ist noch durch Seubert¹⁾ und durch Engel²⁾ eine Zinnchlorwasserstoffsäure in festem Zustande bekannt, die der Platinverbindung entspricht. Sie wird allerdings durch Wasser zersetzt, wie dies ja auch beim Goldchlorid der Fall ist. Wir dürfen aber kleine Mengen der komplexen Säure auch in der wässerigen Lösung annehmen; und gleiches gilt wohl für alle Metallchloride überhaupt, auch wenn der Nachweis solcher komplexer Säuren entweder bisher nicht versucht oder nicht gelungen ist. Auf die entgegenstehenden Schwierigkeiten wird noch hinzuweisen sein; hier muss vor allem die Existenz einer komplexen Verbindung von Chromchlorid,³⁾ Cadmiumchlorid⁴⁾ und Mangantetrachlorid⁵⁾ mit Salzsäure erwähnt werden.

Für die Fähigkeit der meisten Metallchloride zur Bildung komplexer Metallchlorwasserstoffsäuren spricht schliesslich das Vorkommen der meist gut krystallisierenden »Doppelsalze« mit Alkalichloriden.

Bemerkungen über die Reaktion zwischen Permanganat und Platinchlorwasserstoffsäure.

Bei den oben erwähnten Katalysen mit Platinchlorwasserstoffsäure tritt ein Umstand auf, der nähere Besprechung fordert. Es ist der Mehrverbrauch an Permanganat in den platinhaltigen, aber salzsäurefreien Lösungen zumeist grösser als er für die Platinchlorwasserstoffsäure berechnet ist, so ist er bei den Versuchen auf S. 106 etwa 10 %, beziehungsweise 25 %. Da, wie erwähnt, in der Lösung an sich keine Salzsäure vorhanden ist, muss eine andere Ursache für den Mehrverbrauch vorliegen, und wir haben hier zwei Möglichkeiten; zunächst kann das gebildete PtCl_4 durch Wasser teilweise hydrolytisch gespalten werden, und diese vielleicht nach der Gleichung:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 20, 793, (1887).

²⁾ Compt. rendus., 103, 213, (1887).

³⁾ Recoura, Compt. rendus, 102, 922, (1886).

⁴⁾ Berthelot, Compt. rendus, 91, 1024, (1880).

⁵⁾ Franke, Journ. f. pract. Chem. (2), 36, 31, 451, (1887).

gebildete Salzsäure sich mit einem andern Teile PtCl_4 zu Platinchlorwasserstoffsäure wieder vereinigen. Hierüber lässt sich nichts Gewisses sagen. Jedenfalls ist folgendes zu berücksichtigen: Das Platinchlorid löst sich in Wasser nicht unverändert, denn es tritt sofort stark saure Reaktion auf, die allmählich sich vermehrt, und dies um so schneller, je verdünnter die Lösung ist. Es ergab sich dies bei Versuchen zur Bestimmung der Leitfähigkeit, die Herr cand. chem. Curt Dittrich für mich auszuführen die Freundlichkeit hatte. Es fand sich für

	v	μ
Salzsäure:	100	373.1
	200	374.8
	400	377.7
	800	384.6
	1600	395.2
$\text{PtCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:	100	183.4
	200	203.4
	400	234.9
	800	276.6
	1600	323.0 und nach $1\frac{3}{4}$ Stunden: 423.8

Bei einer anderen Lösung von $v = 200$ war $\mu = 209.5$ und nach 1 Stunde 218.2, nach $15\frac{1}{4}$ Stunden 263.3.

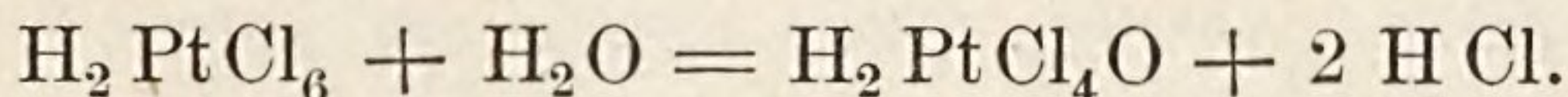
Es zeigt sich also, dass nicht nur beim Verdünnen die Leitfähigkeit unverhältnismässig wächst, sondern, dass auch die Leitfähigkeit ein und derselben Lösung allmählich zunimmt. Bei der $\frac{1}{10}$ n - Lösung scheint dies nicht oder nur wenig der Fall zu sein; eine aus ihr nach fünf Wochen frisch bereitete Lösung von $v = 100$ zeigte $\mu = 160$ und nach einigen Minuten $\mu = 168$, also nun wieder steigend.

Die Ursachen dieser Erscheinungen lassen sich einigermaassen übersehen. Es ist ganz neuerdings von Kohlrausch¹⁾ ausgesprochen worden, dass die Lösung des $\text{PtCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ als die einer Säure $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ zu betrachten sei. Ausser auf die bekannte Thatsache, dass das fünfte Wassermolekül nur unter Zersetzung der Verbindung auszutreiben ist, stützt er sich auf die Ergebnisse der Elektrolyse. Es werden nämlich in ziemlich konzentrierten Lösungen ($\frac{3}{4}$ normal) bei schwachen Strömen zunächst nur Wasserstoff und Sauerstoff erhalten. Die Ionen sind H_2 und PtCl_4O , das in PtCl_4 und O zerfällt. Eine Säure derartiger Zusammensetzung ist nun in Salzform beständig und seit längerer Zeit bekannt. Man erhält nämlich²⁾ das

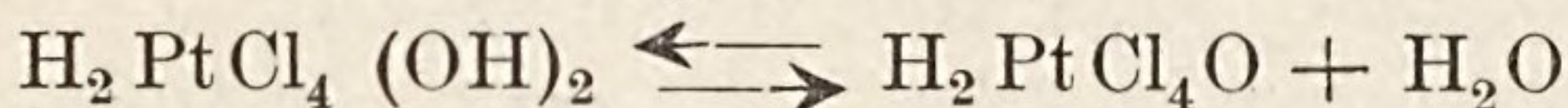
¹⁾ Wiedemann's Annalen, 53, 423 ff, (1897).

²⁾ Jörgensen, Journ. f. pract. Chem. (2), 16, 342 ff., (1877).

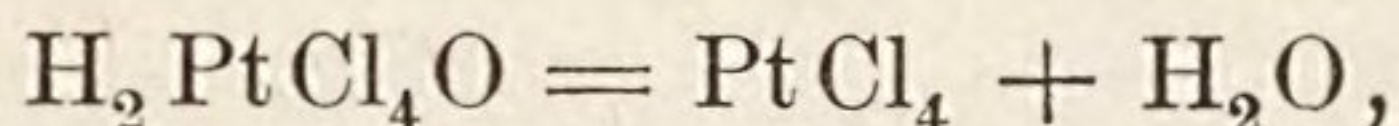
Silbersalz aus der Platinchlorwasserstoffsäure entweder bei Verwendung von 2 Mol. Silbernitrat in der Wärme oder von 4 Mol. Silbernitrat in der Kälte. Es legt diese Beobachtung den Schluss nahe, dass die Platinchlorwasserstoffsäure in der Wärme hydrolysiert ist nach der Gleichung:



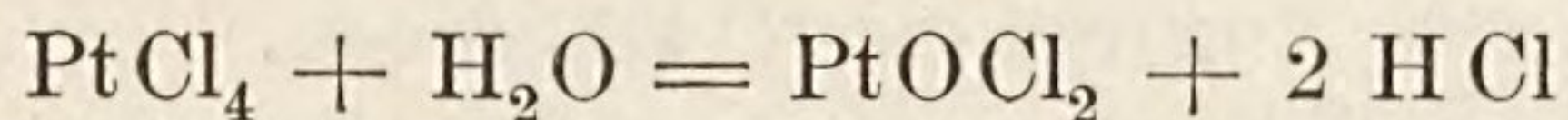
Es kann aber sein, dass erst das fertig gebildete Silbersalz zwei Atome Cl gegen ein Atom O austauscht. Übrigens entspricht das Silbersalz einer um H_2O vermehrten Formel und ist deshalb als $\text{Ag}_2 \text{PtCl}_4 (\text{OH})_2$ aufgefasst worden; es muss deshalb auch für die Säure die Formel $\text{H}_2 \text{PtCl}_4 (\text{OH})_2$ ins Auge gefasst werden. Die oben erwähnte Umwandlung der wässrigen Lösung kann nun zunächst durch eine Verschiebung im Sinne der Gleichung:



gedeutet werden. Möglich aber nicht wahrscheinlich ist auch ein Zerfall nach:



denn ein solcher müsste eine Verminderung der Leitfähigkeit bewirken, und man müsste dann unbedingt weiterhin eine Hydrolyse nach:



annehmen.

Die Bedeutung des Platintetrachlorids als Katalysator.

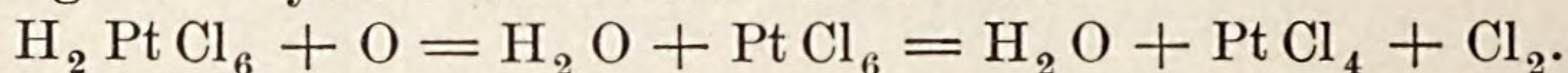
Wie dem auch sei, es kam hier zunächst darauf an, festzustellen, ob der Lösung der Verbindung $\text{PtCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ überhaupt katalytische Eigenschaften zukommen, und wenn dies der Fall wäre, ob sie stärker sind oder schwächer als beim Platinchlorwasserstoff. Benutzt wurde eine $\frac{1}{10}$ n - Lösung von $\text{PtCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$, etwa 47 Stunden nach ihrer Bereitung. Es wurden angesetzt je 50 *ccm* Permanganat und 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ n - Salzsäure, $\frac{1}{10}$ n - Platinchlorwasserstoff oder der obigen Lösung. Es ergab sich, nachdem mit 25 *ccm* Eisenlösung abgebrochen war, ein Mehrverbrauch bei:

	HCl	$\text{H}_2 \text{PtCl}_6$	$\text{H}_2 \text{PtCl}_4\text{O}$
von	1.88	2.58	2.41 <i>ccm</i> Permanganat.

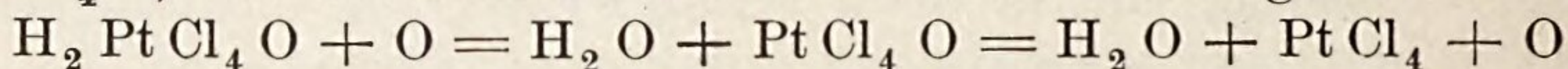
Hiernach katalysiert auch die Lösung des $\text{PtCl}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$, aber nicht sehr verschieden von der Platinchlorwasserstoffsäure. Man könnte nun annehmen, dass diese geringe Verschiedenheit nicht zufällig ist, sondern dadurch verursacht sei, dass in beiden Fällen derselbe Katalysator, nämlich PtCl_4 , auftritt. Es würde damit eine weitgehende Zersetzung der Platinchlorwasserstoffsäure in Salzsäure und PtCl_4 angenommen, die, wie die Versuche von Jörgensen¹⁾

zeigen, nicht vorhanden ist. Denn aus der Lösung der Säure fällt alles Platin durch Silbernitrat aus, und der Niederschlag enthält kein Chlorsilber. Zwar könnte man annehmen, dass erst nachträglich AgCl und PtCl_4 sich zu einem Doppelsalze vereinigen, dann müsste aber eine Lösung von PtCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$ beim Schütteln mit Chlorsilber entfärbt werden. Das ist aber, selbst wenn man die dreifache Menge Chlorsilber mit der Lösung längere Zeit schüttelt, durchaus nicht der Fall, während die berechnete Silbernitratmenge die Platinchlorwasserstoffsäure augenblicklich und vollständig fällt. Man kann deshalb zweierlei als wahrscheinlich betrachten.

1. In den Lösungen von Platinchlorwasserstoff tritt kein nennenswerter Zerfall in HCl und PtCl_4 ein, und die Platinchlorwasserstoffsäure ist der wesentliche Katalysator, zwar so, dass er durch Kaliumpermanganat oxydiert wird nach der Formel:



2. Das gebildete PtCl_4 vereinigt sich von neuem mit Salzsäure zu H_2PtCl_6 oder, wenn diese nicht vorhanden ist, mit Wasser zu $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, das anscheinend ebenfalls durch Permanganat nach:



zerfällt. Auf diese Weise könnte sowohl H_2PtCl_6 als auch $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ sehr grosse Mengen Permanganat zersetzen. Diese Mengen sind, wenn Salzsäure bzw. Wasser genügend vorhanden sind, theoretisch unbegrenzt, falls nicht das PtCl_4 irgend eine langsam verlaufende anderweite Zersetzung erleidet.

Ferner aber muss als bewiesen betrachtet werden, dass salzsaure Lösungen von PtCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$ als solche von Platinchlorwasserstoff zu betrachten sind. Hierdurch erklärt sich auch der weitergehende Permanganatverbrauch (vergl. S. 109 ff.) bei Platinchlorwasserstoff, insofern als mehr verbraucht wird, als der vorhandenen Säure entspricht. Es tritt dann eben Zersetzung des Permanganats durch die Verbindung $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ ein. Dass diese sehr beträchtliche Mengen Permanganat reduziert und zwar mehr als nach der Formel $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O} = \text{u. s. w.}$ zu erwarten ist, habe ich füglich noch durch einen Versuch zeigen wollen, indem ich je 200 *ccm* Permanganat mit je 10 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure bzw. $\frac{1}{10}$ n. $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ erhitzte, bis die letztere Probe entfärbt war. Dies war aber nach etwa 24 Stunden noch nicht der Fall; es wurde dann mit Eisen völlig reduziert und mit Permanganat austitriert. Es war danach zersetzt durch Salzsäure: ca. 3 *ccm* und durch $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$: ca. 3 *ccm* Permanganat.

Der Versuch hatte also nicht das erwartete Ergebnis. Während sonst z. B. in der Versuchsreihe (S. 111) eine Beschleunigung durch $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ gefunden war, ist dies hier, wo ein Überschuss von

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. (2), 16 342 ff, (1877).

Kaliumpermanganat vorhanden, nicht der Fall. Der Versuch zeigte, dass das $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ kein Katalysator wie die Platinchlorwasserstoffsäure ist und dass die geringe anfängliche Beschleunigung auf eine Zersetzung der Verbindung $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ zurückzuführen sein wird. Voraussichtlich zersetzt sich die Verbindung, worauf ja auch die wachsenden Zahlen der Leitfähigkeit deuten, unter Bildung von Platinchlorwasserstoff und einem salzsäureärmeren Produkt. Von einer näheren Untersuchung ist vorläufig mit Rücksicht auf die Versuche des Herrn Kohlrausch abgesehen worden.

Folgerungen.

Die Anschauung, dass die anscheinende Reaktionsbeschleunigung bei der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure bei Gegenwart von Metallchloriden auf einem vermehrten Umsatze infolge der Anwesenheit und rascheren Zersetzung von Metallchlorwasserstoffsäuren beruht, ist in mehrfacher Weise experimenteller Prüfung zugänglich. So müssen z. B. die Zersetzungspunkte der komplexen Säuren, falls sie katalysieren, einen niedrigeren Zersetzungspunkt haben als die gleichkonzentrierte Salzsäure, und ferner müssen sich noch unbekannte Metallchlorwasserstoffsäuren in Lösung nachweisen lassen.

Zersetzungspunkte.

Sind die oben mitgeteilten Anschauungen richtig, wonach die Oxydationsgeschwindigkeit zwischen einem Oxydationsmittel und einer Säure unter sonst gleichen Umständen davon abhängt, wie rasch das Anion entladen wird, also von dem nach Le Blanc zu bestimmenden Zersetzungspunkte der Säure, so lässt sich eine experimentelle Prüfung in diesem Punkte leicht bewirken. In erster Linie muss der Zersetzungspunkt der Platinchlorwasserstoffsäure unter dem der gleichkonzentrierten Salzsäure liegen. Auch für die Goldchlorwasserstoffsäure lässt sich diese Forderung aufstellen, während es für die sonstigen, zum Teil noch hypothetischen Metallchlorwasserstoffsäuren, z. B. die Kadmiumchlorwasserstoffsäure, zur Erklärung katalytischer Erscheinungen nicht notwendigerweise vorausgesetzt werden muss. Denn die Menge dieser komplexen Säuren ist möglicherweise zu gering, um durch die für die Bestimmung des Zersetzungspunktes angewandten Methoden nachweisbar zu sein. Ich war von vornherein von Le Blanc darauf aufmerksam gemacht worden, und er hat auch bei Gemischen festgestellt, dass, wenn die Menge des Körpers mit niederem Zersetzungspunkt verhältnismässig gering war, er den höheren Zersetzungspunkt erhielt.¹⁾

¹⁾ Mündliche Mitteilung.

Bei meinen Versuchen mit Platinchlorid hat sich nun die gemachte Voraussetzung wie auch beim Goldchlorid bestätigt. Ich habe nach dem Verfahren von Le Blanc gearbeitet, aber nur vergleichende Messungen gemacht; ich habe den jeweiligen Wert der Zersetzungsspannung nicht durch Vergleichung mit einem Normalelement gemessen, sondern nur die eingeschalteten Widerstände. Wiederholt während der überhaupt kurzen Dauer der Versuche angestellte Messungen mit Salzsäure ergaben nur unbedeutende Schwankungen der Stromquelle (zwei Leclanché-Elemente), die für die Versuche nicht in Betracht kamen.

I.

Elektromot. Kraft	Ablesung an der Skala		Elektromot. Kraft	Ablesung an der Skala	
	$\frac{1}{10}$ n-H Cl	$\frac{1}{10}$ n-H ₂ Pt Cl ₆		$\frac{1}{10}$ n-H Cl	$\frac{1}{10}$ n-H ₂ Pt Cl ₆
0	18.43	—	310	18.60	19.37
100	18.43	—	320	18.60	19.43
200	18.47	19.30	330	18.61	19.51
210	—	19.32	340	18.62	19.57
220	—	19.44	350	18.61	19.71
230	—	19.68	360	18.62	19.83
240	—	20.08	370	18.62	20.02
250	—	20.72	380	18.62	20.22
260	—	21.35	390	18.63	20.46
370	—	21.74	400	18.65	20.85
280	—	21.97	410	18.73	21.20
290	—	21.97	420	18.84	21.50
300	18.62	19.58	430	19.01	21.84

Bei einem zweiten Versuche mit Platinchlorid am selben Tage ergab sich folgende Reihe:

II.

Elektromot. Kraft	Ablesung an der Skala		Elektromot. Kraft	Ablesung an der Skala	
	$\frac{1}{10}$ n-H ₂ Pt Cl ₆	dieselbe Lös- g. von neuem gem.		$\frac{1}{10}$ n-H ₂ Pt Cl ₆	dieselbe Lös- g. von neuem gem.
0	18.63	18.63	310	18.82	19.55
100	18.69	—	320	18.81	19.45
200	18.69	—	330	18.83	19.62
300	19.23	—	340	18.84	19.78
200	18.82	—	350	18.85	19.88
210	18.85	—	360	18.85	19.91
220	18.95	19.07	370	18.85	19.94
230	19.08	19.22	380	18.85	20.03
240	19.14	19.35	390	18.95	20.16
250	19.18	19.58	400	19.07	20.34
260	19.26	19.83	410	19.16	20.53
270	19.28	19.12	420	19.27	20.72
280	19.28	19.38	430	19.44	20.99
290	18.85	19.68	440	19.66	—
300	18.83	18.78			

In diesen beiden Versuchsreihen ist unverkennbar ein Sprung zwischen den elektromotorischen Kräften 230 und 40, bzw. 220 und 30, der besonders bei Reihe I und bei der Wiederholung von II auftritt. Nach diesem Sprunge verlangsamt sich das Anwachsen mehr und mehr, um plötzlich scharf zurückzugehen, und um dann bei rund 400 noch einmal einen Sprung zu thun, der dem Zersetzungspunkte der Salzsäure entspricht. Vermieden wird diese Umkehr, wenn die Lösung von vornherein mit Salzsäure angesäuert wird. Es findet dann ein ziemlich rasches Ansteigen statt.

Ich gebe der Vollständigkeit halber auch diese Zahlenreihe.

III.

Elektromot. Kraft	Ablesung an der Skala $\frac{1}{10}$ n-H ₂ Pt Cl ₆ + 2–3 Tropf. $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure	Elektromot. Kraft	Ablesung an der Skala $\frac{1}{10}$ n-H ₂ Pt Cl ₆ + 2–3 Tropf. $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure
0	—	310	24.60
200	19.03	320	25.30
210	19.13	330	26.05
220	19.33	340	26.27
230	19.73	350	26.65
240	20.34	360	26.95
250	20.95	370	27.62
260	21.58	380	28.35
270	22.03	390	29.22
280	22.55	400	30.25
290	23.14	410	31.44
300	23.88	420	31.18

Es könnte nun fraglich sein, ob man den ersten Sprung bei etwa 230 aus der Zersetzung von H₂ Pt Cl₆ oder von Pt Cl₄ ableitet. Für die erste und gegen die zweite Annahme sprechen nun die Versuche von Kohlrausch,¹⁾ die eine primäre Zersetzung des Pt Cl₄ als ausgeschlossen erscheinen lassen. Anscheinend ist die Verbindung Pt Cl₄ in Wasser nur als H₂ Pt Cl₄ O enthalten und nur als solches an der Leitung beteiligt.

In hohem Grade bemerkenswert ist der plötzliche Rückgang an der Skala. Man kann ihn nur so auffassen, dass der Widerstand in der Zelle allmählich wächst. Dies geschieht z. B. dadurch, dass die Konzentration der Platinchlorwasserstoffsäure sinkt; es wäre, wie die Untersuchungen von Le Blanc zeigen, dann eine grössere Zersetzungsspannung notwendig. Möglicherweise spielt aber auch folgendes mit. Bei der Elektrolyse der Säuren sind als Produkte

¹⁾ Wiedemann's Annalen, 53, 426, (1897).

anzunehmen: Wasserstoff, Sauerstoff und Platinchlorid. Von letzterem muss angenommen werden, dass es sich alsbald mit Wasser zu $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{O}$ oder $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_4 (\text{OH})_2$ vereinigt. Hat nun diese Verbindung eine etwas höhere, aber doch der des Platinchlorwasserstoffes nahe liegende Zersetzungsspannung, so lässt sich vermuten, dass diese die andere beeinflusst. Dass die Zersetzungsspannung der Verbindung: $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{O}$ bzw. $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_4 (\text{OH})_2$ höher liegt als die von $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_6$, lässt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus der etwas langsamen Reaktion mit Kaliumpermanganat schliessen.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Lösungen von Goldchlorid oder richtiger Goldchlorwasserstoffsäure erhalten; nur wurde hier, ähnlich wie nachher bei Kadmiunchlorid beschrieben wird, weniger ein schroffer Sprung, als vielmehr ein rasches Ansteigen der Wirkung der elektromotorischen Kräfte beobachtet. Ich gebe eine Zahlenreihe:

Elektrom. Kraft	Galvanom.- Ausschl.	Elektrom. Kraft	Galvanom.- Ausschl.
0	11.22	170	11.90
100	11.35	180	12.20
110	11.38	190	12.60
120	11.41	200	13.10
130	11.44	210	13.80
140	11.50	220	14.45
150	11.59	230	15.70
160	11.70	240	17.30

Jedenfalls liegt der Zersetzungspunkt weit unter dem der gleich konzentrierten Salzsäure (nämlich zwischen elektrom. Kraft 390 und 400).

Ich komme nun zu der Zersetzungsspannung von Gemischen von Kadmiunchlorid mit Salzsäure. Bei einem Gemisch gleicher Teile $\frac{1}{10}$ norm. Lösung war ein Unterschied gegenüber reiner Salzsäure nicht zu erkennen. Eine merkbare Verschiedenheit zeigen aber zwei hintereinander ausgeführte Reihen, die eine mit einem Gemische aus 50 Teilen Salzsäure und 9.91 *ccm* $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure, die andere aus 50 Teilen Salzsäure und 9.91 *ccm* $\frac{1}{10}$ norm. Kadmiunchlorid $\left(\frac{\text{Cd Cl}_2}{2}\right)$:

Elektrom. Kraft	Salzsäure	Kadmiunchlorid
300	2.88	2.95
310	2.79	2.98
320	2.87	3.03
330	2.88	3.11
340	2.95	3.18

Elektrom. Kraft	Salzsäure	Kadmiumchlorid
350	2.98	3.31
360	3.03	3.43
370	3.13	3.58
380	3.22	3.74
390	3.43	4.03
400	4.18	4.31
410	5.28	4.63

Während in der ersten Reihe ein schroffer Sprung erst bei 390—400 auftritt, fehlt dieser in der zweiten Reihe; doch steigt bei dieser mit zunehmender Spannung der Stromdurchgang beträchtlich schon vorher.

Bei einem anderen Versuche wurden 50 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Kadmiumchlorid und 5 *ccm* $\frac{1}{2}$ norm. Salzsäure gemischt; hier trat erst bei etwa 550 ein Sprung entsprechend der geringeren Konzentration der Salzsäure ein. Im übrigen nehmen bis dahin die Zahlen verhältnismässig stark zu, von 200—500 etwa um je 1 *cm* für je 100, während die Zunahme für Salzsäure sonst nur einige Zehntel für je 100 beträgt.

Auch bei einer weiteren Versuchsreihe mit 50 *ccm* $\frac{1}{2}$ norm. Salzsäure und nur 5 *ccm* $\frac{1}{1}$ norm. Kadmiumchlorid liess sich ein bestimmter Unterschied nicht wohl feststellen. Es hat also beim Kadmiumchlorid das Hilfsmittel, die komplexen Verbindungen durch die Bestimmung des Zersetzungspunktes nachzuweisen, nicht zweifellosen Erfolg gehabt, offenbar, weil die Konzentrationen zu klein waren. Es sei aber nochmals hervorgehoben, dass eine Verbindung zwischen Kadmiumchlorid und Salzsäure thatsächlich existiert und aus einer wässerigen Lösung erhalten werden kann. Für die Existenz in der Lösung scheint aber, ausser den gleich zu besprechenden Gefrierpunktbeobachtungen, das Fehlen des Sprunges zwischen 390 und 400 zu sprechen, wie ein solcher bei Salzsäure vorhanden ist. Ausserdem kann das rasche Ansteigen des Galvanometer-Ausschlages beim Kadmiumchlorid zwischen den elektromot. Kräften 340 und 400 kaum anders als durch das Vorhandensein einer komplexen Verbindung gedeutet werden.

Änderung des Gefrierpunktes.

Untersucht wurde zunächst Kadmiumchlorid in normaler Salzsäure und hierbei folgendes erhalten: Es bedeutet *s* wasserfreies Kadmiumchlorid in Gramm, *L* das jeweilige Gewicht der $\frac{1}{1}$ norm. Salzsäure. Die Ausführung der Versuche geschah so, dass wasserhaltiges Kadmiumchlorid, dessen Gehalt an Kadmiumchlorid vorher

durch Chlorbestimmungen festgestellt worden war, in die Salzsäure eingetragen wurde. Die Änderung des Gewichtes der Salzsäure, die durch den Hinzutritt des Hydratwassers erfolgte, wurde berücksichtigt, vernachlässigt aber die dadurch bewirkte Verschiebung des Gefrierpunktes, die völlig in die Beobachtungsfehler fällt:

s	L	Gefr.-P.	Ern.	Mol.-Gew.
		2.880 ⁰		
0.2711	25.3774	2.693	0.187 ⁰	108.0
		2.713	0.167	120.9
		2.760	0.120	168.3
		2.740	0.140	144.2
		2.736	0.144	140.3
0.3563	25.3859	2.666	0.214	124.0
		2.732	0.148	179.3
		2.722	0.158	167.9
0.7530	25.4256	2.511	0.369	151.7
		2.561	0.319	175.5
		2.555	0.325	172.3

Man sieht sofort, dass überall eine Gefrierpunktserniedrigung eintritt, dass also die Verhältnisse nicht so ohne weiteres klar liegen wie bei Le Blanc und Noyes,¹⁾ wo Gefrierpunktserhöhungen beobachtet wurden.

Immerhin ist auch hier die Bildung komplexer Moleküle ohne besondere Rechnungen augenscheinlich. Bei allen drei Verdünnungen sehen wir, wie der erste Gefrierpunkt niedriger liegt als bei wiederholter Bestimmung. Wir haben also zwar keine absolute Gefrierpunktserhöhung, wohl aber eine relative. Die Deutung dieser Erscheinung kann wohl nur in einem Sinne erfolgen. Denkbar wäre dreierlei. Einmal kann der notwendige Rückgang der Dissociation des Kadmiumchlorids durch die Wirkung der Salzsäure allmählich erfolgen. Dagegen spricht, dass alle Ionenreaktionen in unmessbar kurzer Zeit erfolgen; auch ist es wahrscheinlich, dass sich das Kadmiumchlorid erst als Molekül löst und dann erst dissociiert, so dass es zu einer Rückbildung der nicht dissociierten Molekül gar nicht kommt. Dieser letzte Einwand lässt sich auch gegen die zweite Möglichkeit verwenden, die nämlich, dass die Bildung von Doppelmolekülen des Kadmiumchlorids Zeit erfordert. Solche Doppelmoleküle könnten sich bei einem Rückgange der Dissociation möglicherweise bilden; sie werden aber, wenn überhaupt vorhanden, zunächst als solche in Lösung gehen und dann zerfallen. Es bleibt also nur

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., 6, 385 ff, (1890).

noch eine Möglichkeit, nämlich die Annahme einer in messbarer Zeit erfolgenden Bildung von komplexen Molekülen. Diese wird bestätigt aus den Molekulargewichten. Für die Konzentration III finden wir ein Molekulargewicht von 175.5 und 172.3, im Mittel: 173.9, wobei natürlich nur der konstant gewordene Gefrierpunkt berücksichtigt wird. Aus dem Gefrierpunkte der wässerigen Lösung von gleichem Gehalte berechnet sich aber unter Berücksichtigung des Rückganges der Dissociation ein Molekulargewicht von 146.

Ganz besonders deutlich wird die Bildung der komplexen Moleküle auch, wenn man berechnet, mit welchem Molekulargewicht die zweite und dritte Kadmiummengde in Lösung geht. Wir finden bei gleicher Bedeutung der Buchstaben s und L wie früher:

s	L	Gefr.-P.	Ern.	Mol.-Gew.
0.0937	25	2.666 ⁰	0.079 ⁰	80.28
		2.732	0.013	487.8
		2.722	0.023	275.7
0.4364	25	2.511	0.216	136.6
		2.561	0.266	177.7
		2.555	0.172	171.5

Ich führe aus einer anderen Versuchsreihe noch eine Zahl an; hierbei fand eine sehr starke Erhöhung des Kadmiungehaltes von 0.2843 g auf 0.9270 g statt, und es ging die erste Gefrierpunkts-erniedrigung für diesen Zusatz von 0.418⁰ auf 0.177⁰ zurück, das Molekulargewicht stieg von 111.0 auf 261.2, während das des Kadmiumchlorids 182.83 ist.

Ich erwähne hier noch, dass die Existenz eines komplexen Salzes von Kadmium- und Kaliumchlorid unzweifelhaft aus den Gefrierpunktsbestimmungen Kistiakowsky's¹⁾ hervorgeht; doch hat dieser Forscher keine Schlussfolgerungen aus den Zahlen gezogen.

Schlussbetrachtung.

Die Existenz komplexer Verbindungen in der Lösung von Salzsäure und Chlorkadmium ist demnach festgestellt, über ihre Zusammensetzung geben die Versuche aber keinen Aufschluss. Doch wird man annehmen dürfen, dass entsprechend der festen Verbindung und den Doppelsalzen die Verbindung $H_2 Cd Cl_4$ vorliegt, die aber in nicht unbeträchtlichem Grade zerfallen ist, ähnlich wie dies bei der Goldchlorwasserstoffsäure im Gegensatz zur fast ganz komplexen Platinchlorwasserstoffsäure der Fall ist. Der Grad dieses

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie, 6, 97, (1890).

Zerfalls hängt in erster Linie von der Konzentration ab, und es erklären sich daher zum Teil die beim Eisen gemachten Erfahrungen, wenn wir auch dort die Bildung einer komplexen Eisenchlorwasserstoffsäure annehmen. Es handelt sich hierbei um die verhältnismässig geringfügige Wirkung eines Salzsäureüberschusses bei gleichbleibender Eisenkonzentration, dagegen die bedeutende Wirkung der Eisenkonzentration. Auch die Schutzwirkung der Sulfate rückt dem Verständnis näher, wenn wir annehmen, dass die Menge des komplexen Salzes in erster Linie von der Metallsalzkonzentration¹⁾ abhängt. Auch die Schwefelsäure-Ionen werden imstande sein, Komplexe mit dem Metallsalz zu bilden, und vermindern dadurch die Konzentration der Eisenchlorwasserstoffsäure; die so erzeugten Komplexe scheinen nicht zu katalysieren.

Auch die innere Reibung kann, wie die Versuche von Kanitz²⁾ zeigen, unter Umständen zur Entscheidung über die Bildung von Doppelmolekülen irgendwelcher Art herangezogen werden. Allerdings hat Herr Kanitz gerade im Falle des Kadmiumchlorids und der Salzsäure die Bildung einer komplexen Säure verneint; seine Versuche sind aber etwas dürftig und gerade an ungünstiger Stelle ausgeführt. Denn wie aus den vorigen Versuchen, insbesondere beim Eisen, klar hervorgeht, sind es jedenfalls nur sehr kleine Mengen komplexer Verbindungen, die gebildet werden, und ein Überschuss der einen Komponente übt nur eine geringfügige Wirkung aus. Es scheint deshalb richtig, auch Gemische auf die Abänderung der Eigenschaften so zu prüfen, dass ein Stoff entschieden vorwaltet; also im obigen Falle entweder die Salzsäure oder das Kadmiumchlorid. Ich habe Herrn Mühlenbein zu einigen derartigen Bestimmungen herangezogen. Doch hat sich ein Erfolg nicht gezeigt; ich verzichte deshalb auf die Wiedergabe der Zahlen.

Durch die vorstehenden Versuche darf als feststehend betrachtet werden, dass bei der Reaktion Salzsäure-Permanganat bei Gegenwart von Platinchlorid mindestens ein Teil, vielleicht aber der ganze Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat durch die Reaktion Platinchlorwasserstoff-Permanganat verursacht wird. Ob durch die Gegenwart von Platinchlorid die Reaktion zwischen Salzsäure und Permanganat überhaupt beschleunigt wird, ob also eine echte Katalyse vorliegt, war nicht festzustellen. Ähnlich werden die Verhältnisse beim Goldchlorid liegen, wo ebenfalls eine Metallchlorwasserstoffsäure nachgewiesen ist, die überdies eine geringere Zersetzungsspannung

¹⁾ Wahrscheinlich wird das Verhältnis von Metallsalzkonzentration und Säurekonzentration ausschlaggebend sein.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., 22, 351, (1897).

hat als die Salzsäure, von der also auch ein schnellerer Zerfall unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln erwartet werden kann. Ob auch bei den anderen Metallchloriden deren Gegenwart bei der Reaktion zwischen Salzsäure und Permanganat einen Mehrverbrauch von Permanganat, also anscheinend eine Beschleunigung der Reaktion verursacht, statt dieser echten Katalyse oder neben dieser eine zweite Reaktion zwischen Permanganat und einer Metallchlorwasserstoffsäure verläuft, ist zunächst aus Analogiegründen wahrscheinlich. Der immerhin zweifelhafte Wert eines Analogieschlusses wird aber im vorliegenden Falle gekräftigt; einmal durch die Bestimmung des Gefrierpunktes, wodurch die Existenz einer Kadmiumchlorwasserstoffsäure erwiesen ist, dann auch, wenn auch weniger sicher, durch das Verhalten der Lösungen beim Stromdurchgange.

Es bestehen also in den vorliegenden Reaktionen solche, die unter dem äusseren Bilde einer echten Katalyse verlaufen, die also einen grösseren Umsatz zeigen, und bei denen der Katalysator, d. h. der den grösseren Umsatz hervorrufende Stoff am Ende der Reaktion unverändert ist. Dennoch liegt, wenigstens nicht ausschliesslich, eine Reaktionsbeschleunigung vor. Man muss demnach scharf zwischen Reaktionsbeschleunigung und vergrössertem Umsatz unterscheiden und man kann dies vielleicht zum Ausdruck bringen durch Einführung der Bezeichnung Pseudokatalyse. Pseudokatalysen wären demnach Reaktionen, bei denen ein anderer Stoff vergrösserten Umsatz bewirkt, aber nicht durch Reaktionsbeschleunigung, sondern auf dem Nebenwege einer oder mehrerer anderer Reaktionen, deren Wirkung sich zu der ursprünglichen addiert. Ausdrücklich möchte ich hervorheben, dass die Existenz der Pseudokatalysen nichts gegen die Möglichkeit der rein chemischen Katalysen beweist, dass deren Gebiet durch die Ausscheidung der Pseudokatalysen nur schärfer begrenzt und dadurch zugänglicher wird.

Zusammenfassung.

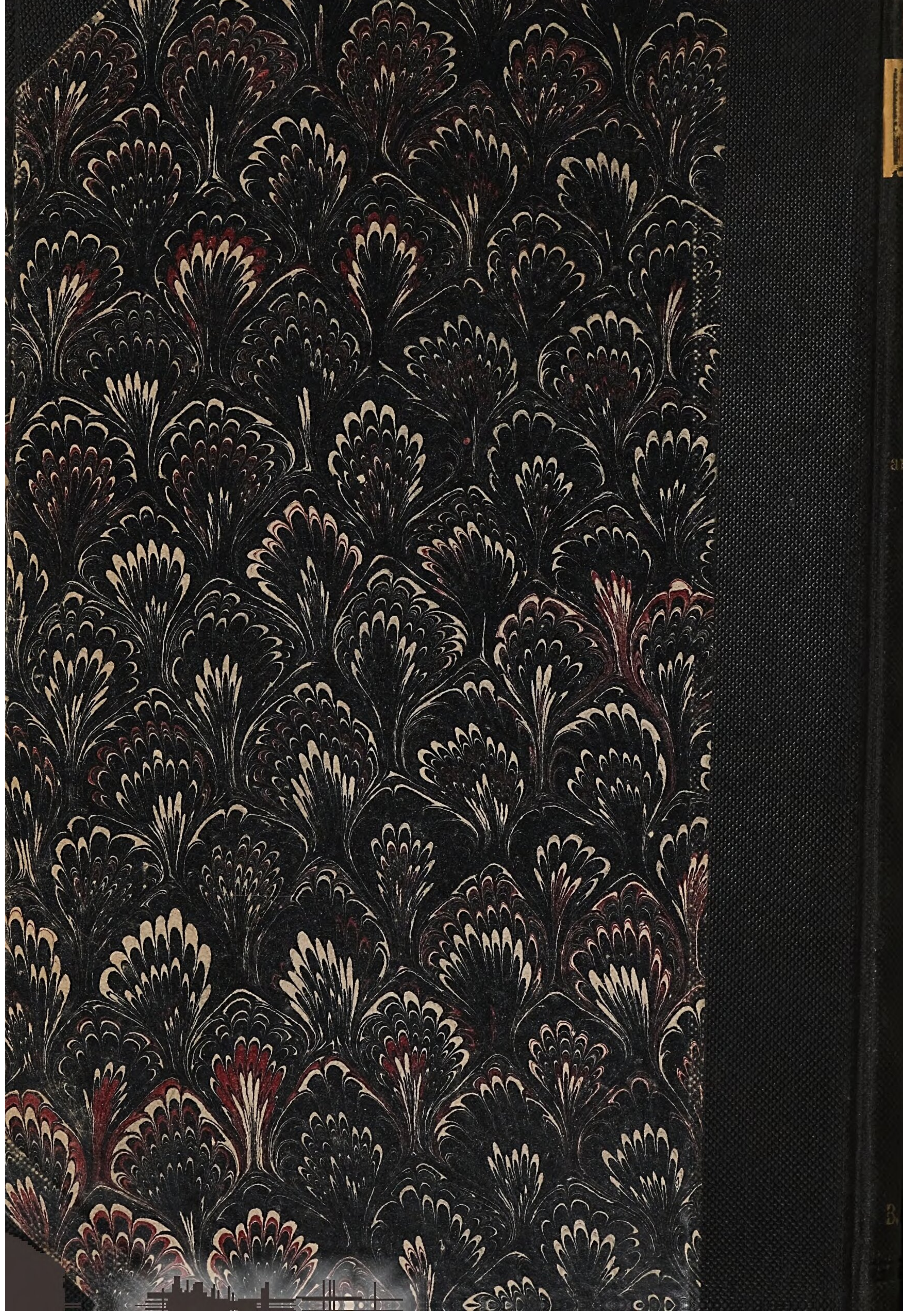
Aus den vorstehenden drei Abhandlungen möchte ich folgende Ergebnisse hervorheben:

- I. 1) Es ist für geaichte Messgefäße eine einheitliche Fehlergrenze notwendig.
- 2) Die von der Kaiserl. Normalaichungs-Kommission und dem Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Wien festgestellten Fehlergrenzen entsprechen dieser Forderung nicht immer.
- 3) Die Fehlergrenze darf höchstens 1⁰/₀₀ betragen. Instrumente, die so genau nicht anzufertigen sind, müssen von der Aichung ausgeschlossen oder einer zweiten Genauigkeitsklasse zugewiesen werden.
- 4) Es ist zweckmässig, Büretten nur gleichmässig zu teilen und mit einer Korrektionstabelle zu gebrauchen, da die Berücksichtigung der Kaliberfehler bei der Teilung zu schwierig ist.
- 5) Garantiert reine Reagentien dürfen nur nach vorheriger Prüfung verwendet werden, und es ist ihnen eine Prüfungsvorschrift beizugeben, die auf den Gebrauch des Reagens Rücksicht nimmt.
- II. 1) Die Titerstellung des Natriumthiosulfats für jodometrische Zwecke lässt sich auf 1⁰/₀₀ genau ausführen.
- 2) Selbst garantiert reine Reagentien des Handels sind zuweilen stark verunreinigt und deshalb vor dem Gebrauche zu prüfen. (Siehe I., 5.)
- 3) Das Kaliumbichromat kann zur Titerstellung des Natriumthiosulfats nur unter besonderen Voraussetzungen verwendet werden, weil es die Reaktion zwischen dem Luftsauerstoff und dem Jodwasserstoff beschleunigt, und deshalb mehr Jod abgeschieden wird als dem angewendeten Bichromat entspricht.

- III. 1) Der Mehrverbrauch in der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure bei Gegenwart von Eisensalzen (Ferrosalzen) beruht wahrscheinlich auf der vorübergehenden Bildung und raschen Oxydation einer Ferrochlorwasserstoffsäure.
- 2) In der genannten Reaktion wirken Chromsalze, Kadmiumsalze u. s. w. ähnlich wie Ferrosalze, ebenso Goldchlorid und Platinchlorid.
- 3) Bei dem Platinchlorid ist die Rolle der Platinchlorwasserstoffsäure näher verfolgt und nachgewiesen, dass diese Säure schneller als Salzsäure oxydiert wird. Dem entspricht ein niedrigerer Zersetzungspunkt der Platinchlorwasserstoffsäure.
- 4) Durch Gefrierpunktsbestimmungen wurde die Existenz einer Kadmiumchlorwasserstoffsäure und ihre allmähliche Bildung nachgewiesen.
- 5) Die Gegenwart von Baryumchlorid bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat verursacht einen erheblichen Mehrverbrauch an Permanganat und zwar bis zu 45 %.
- 6) Bei manchen Reaktionen tritt ein vermehrter Umsatz durch die Gegenwart eines weiteren Stoffes ein, ohne dass, wie bei den echten Katalysen, die Reaktionsgeschwindigkeit sich erhöht. Vielmehr wird der vergrösserte Umsatz durch Nebenreaktionen bewirkt, deren Betrag sich zur Hauptreaktion addiert. Ich schlage für so beeinflusste Reaktionen die Bezeichnung »Pseudokatalysen« vor.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, am 15. Juli 1898.

FRITZ GÄHR Buchbinde
F. X. Beer Nachfolger
MÜNCHEN
Löwengrube 17.



Wagner, Julius Eugen,

Maassanalytische Studien

Leipzig 1898

Phys.sp. 710 h

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11882163-4